

N° d'ordre:.....

THÈSE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : TYFEP Énergétique et Dynamique des Fluides

Spécialité : Dynamique des Fluides

Par M. GROSSIER Romain

Titre de la thèse : **ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA SÉGRÉGATION D'UN LIQUIDE
BINAIRE PAR UNE BULLE DE CAVITATION ACOUSTIQUE**

Soutenue le 1^{er} Décembre 2006 devant le jury composé de :

M.	GALAUP Jean-Pierre	Président
Mme	ESPITALIER Fabienne	Directeur de thèse
M.	DUBUS Bertrand	Rapporteur
M.	GRUY Frédéric	Rapporteur
M.	GALAUP Jean-Pierre	Membre
Mme	HASSOUN Myriam	Membre
M.	LOUISNARD Olivier	Membre
Mme	WILHELM Anne-Marie	Membre

Table des matières

Table des matières	1
Liste des figures	5
Liste des tableaux	9
Liste des symboles	11
1 Introduction à l'étude.	13
1.1 Notions sur la cristallisation.	13
1.1.1 Préambule.	13
1.1.2 Diagramme d'état d'un corps pur.	14
1.1.3 La nucléation.	16
1.2 Cristallisation assistée par ultrasons.	19
1.3 Hypothèse de ségrégation d'espèces.	22
1.4 Apports de cette étude.	23
2 Cavitation inertielle et sonoluminescence.	27
2.1 Dynamique de la bulle de cavitation.	27
2.1.1 Notion de rayon ambiant.	28
2.1.2 Seuil de Blake.	29
2.1.3 Mouvement en présence d'une pression oscillante.	32
2.1.4 Complexité des dynamiques de bulle.	36
2.2 La diffusion rectifiée.	38
2.2.1 Diffusion de gaz à une interface liquide / gaz.	38
2.2.1.1 La loi de Fick.	38
2.2.1.2 La loi de Henry.	39
2.2.2 Dissolution naturelle d'une bulle au repos.	41
2.2.3 Cas de la cavitation.	43
2.2.3.1 Effet de surface.	43
2.2.3.2 Effet de couche.	44
2.2.3.3 Calcul du seuil du phénomène de diffusion rectifiée.	45
2.3 La SL : un phénomène largement étudié.	49
2.3.1 La sonoluminescence : SL.	49

2.3.1.1	Espace des paramètres de la SL.	51
2.3.1.2	Dynamique d'une bulle « sonoluminescente ».	52
2.4	Conclusions du chapitre.	55
3	Diffusion de pression / ségrégation / cristallisation.	57
3.1	Théorie de la ségrégation.	59
3.1.1	Un problème de transport couplant convection et diffusion.	59
3.1.2	Solution analytique du problème.	60
3.2	Prédictions du modèle.	61
3.2.1	Approche qualitative.	61
3.2.2	Application à des nanoparticules de cuivre.	62
3.3	Mécanisme de nucléation homogène en milieu cavitant.	65
3.4	Cas expérimental choisi.	67
4	La Fluorescence Induite par Plan Laser (PLIF).	69
4.1	Fluorescence et absorption.	69
4.1.1	Les états énergétiques d'une molécule et le diagramme de Jablonski.	70
4.1.1.1	Le Diagramme de Jablonski.	70
4.1.1.2	L'absorption d'un photon.	71
4.1.1.3	Relaxation vibrationnelle et conversion interne.	71
4.1.1.4	Le croisement intersystème et la phosphorescence.	72
4.1.1.5	La fluorescence.	72
4.1.1.6	Le « quenching », ou l'effet de l'environnement.	72
4.1.1.7	Photo-blanchiment et photo-dégradation.	73
4.1.2	Les paramètres qui en découlent.	74
4.1.2.1	Le rendement quantique de fluorescence Φ	74
4.1.2.2	Le décalage de Stokes.	74
4.1.2.3	Les spectres d'absorption et d'émission.	74
4.2	Les nanoparticules de semiconducteurs : des traceurs fluorescents prometteurs.	75
4.2.1	Différents types de traceurs.	76
4.2.2	Les nanocristaux de semi-conducteurs.	76
4.2.2.1	Des propriétés optiques liées à la taille.	76
4.2.2.2	Constitution des nanocristaux de semi-conducteurs.	77
4.2.2.3	Des spectres absorption / fluorescence avantageux.	79
4.2.2.4	Autres propriétés intéressantes.	79
4.3	La loi de Beer-Lambert.	79
5	Faisceaux gaussiens et optique matricielle.	83
5.1	Optique géométrique et matrices ABCD.	83
5.1.1	Optique géométrique paraxiale et transformations.	83
5.1.2	Matrices ABCD.	85
5.1.3	Matrices ABCD et systèmes optiques.	85
5.1.4	Formalisme ABCD et ondes sphériques.	86
5.1.5	Éléments optiques astigmatiques.	87
5.2	Équation d'onde et faisceaux gaussiens.	87
5.2.1	Équation d'onde paraxiale.	87

5.2.2	Validité de l'hypothèse paraxiale.	88
5.2.3	Onde sphérique paraxiale.	88
5.2.4	Le rayon de courbure complexe q	88
5.3	Propagation de faisceaux gaussiens.	90
5.3.1	Propagation en champ libre.	90
5.3.2	Focalisation d'un faisceau.	92
5.3.3	Cas d'un faisceau astigmat.	93
5.4	Conclusions du chapitre.	95
6	Expérimentation de type PLIF sur bulle unique : dimensionnement.	97
6.1	La cellule de lévitation acoustique.	97
6.1.1	Force de Bjerknes primaire.	97
6.1.2	Cellule de lévitation.	100
6.1.3	Système de dégazage contrôlé.	101
6.1.4	Mise au point d'une cellule cubique.	102
6.1.4.1	Détermination des dimensions du volume fluide.	103
6.1.4.2	Enseignements des premiers modèles de cellule.	106
6.1.5	Modèle de cellule retenu.	108
6.1.6	Contrôle de la cellule.	112
6.2	L'ensemble caméra et objectif.	113
6.2.1	Caméra CCD intensifiée.	113
6.2.2	Objectif microscope longue distance.	115
6.3	Laser et génération de nappe.	115
6.3.1	Choix d'un laser.	115
6.3.2	Génération d'une nappe laser.	117
6.4	Choix des filtres optiques.	121
6.5	Choix des traceurs.	122
6.6	Signal de fluorescence.	122
6.6.1	Bulle au point focal.	122
6.6.2	Bulle en aval du point focal.	123
6.7	Synchronisation de l'ensemble.	125
6.8	Vue d'ensemble de l'expérimentation.	126
7	Réglages et expérimentations.	129
7.1	Réglages.	129
7.1.1	Trouver la bulle.	129
7.1.2	Aligner le laser.	130
7.1.3	Réglage itératif.	130
7.1.4	Aligner bulle et laser.	130
7.2	Validation : le cycle de la bulle.	132
7.3	Expérimentations envisagées.	136
7.3.1	Quantification de la ségrégation par mesure de fluorescence.	136
7.3.2	Défaillance de la caméra.	137
7.3.3	Ségrégation de nanoparticules de cuivre et d'or.	138
8	Conclusions et perspectives.	139

Références bibliographiques	143
A Données quantum dots.	149

Table des figures

1.1	Diagrammes des phases d'un fluide de Van der Waals.	15
1.2	Isotherme de Van der Waals pour $T = 0,85$, et enthalpie libre correspondante pour différentes pressions autour de celle d'équilibre.	17
1.3	Photos des cristaux de sulfate de potassium K_2SO_4 obtenus par différentes voies.	21
1.4	Courbe sursaturation / temps d'induction pour la cristallisation du sulfate de potassium K_2SO_4 pour différentes puissances ultrasonores, et deux volumes différents.	21
1.5	Simulation numérique de la ségrégation de nanoparticules autour d'une bulle de cavitation en oscillation radiale.	22
1.6	Schéma expérimentation	24
2.1	Bulle à l'équilibre avec son environnement.	28
2.2	Bulle après une détente ΔP	30
2.3	Évolution du rayon d'une bulle soumis à une dépression ΔP dans l'hypothèse quasi-statique.	31
2.4	Dynamiques de bulles de rayons d'équilibres positionnés de chaque côté du seuil de Blake.	33
2.5	Schématisation de la bulle soumise à une onde acoustique.	33
2.6	Amplitude d'oscillation radiale d'une bulle dans le cadre d'oscillations linéaires, de faible amplitude.	36
2.7	Courbes de résonance pour des bulles de rayon compris entre 10 et 500 μm , à une fréquence de 20 kHz.	37
2.8	Réponse de bulles de rayon compris entre 0 et 100 μm , pour une excitation de fréquence 20 kHz et d'amplitude 130 kPa.	38
2.9	Solutions de l'équation de Rayleigh-Plesset (2.38) à différentes pressions acoustiques pour un rayon ambiant de la bulle R_0 de 2 μm , à une fréquence f de 26,5 kHz.	39
2.10	Solutions de l'équation de Rayleigh-Plesset (2.38) à différentes pressions acoustiques pour un rayon ambiant de la bulle R_0 de 5 μm , à une fréquence f de 25 kHz.	40
2.11	Schématisation d'une interface gaz / liquide.	41

2.12	Établissement d'un flux de gaz dû à un gradient de concentration entre l'interface de bulle et l'infini.	41
2.13	Évolution de la concentration en gaz dissous au sein du liquide, l'interface bulle / liquide étant en R_0 , en fonction de r , distance au centre de la bulle.	42
2.14	Évolution du rayon de la bulle au cours du temps.	42
2.15	Bulles formées dans un liquide saturé en gaz à une pression nP_0 et mis en présence d'un environnement à P_0	42
2.16	Illustration de l'effet de l'onde de pression sur le sens de $\vec{\varphi}$	43
2.17	Illustration de l'effet de couche.	45
2.18	Évolution schématique du rayon de la bulle en fonction du temps et influence de la diffusion.	46
2.19	Bulle de cavitation modélisée par une pression interne moyennée sur un cycle.	47
2.20	Courbes d'équilibre diffusif et taux d'expansion correspondants pour différentes pressions acoustiques.	48
2.21	Pression acoustique minimale à imposer à une bulle pour atteindre l'équilibre diffusif.	50
2.22	Espace des paramètres d'obtention de bulles sonoluminescentes.	51
2.23	Évolution du rayon de bulles d'argon et d'air.	52
2.24	Évolution des oscillations d'une bulle en fonction de la pression acoustique.	53
2.25	Diagramme de stabilité schématique d'une bulle en fonction de la pression acoustique.	53
2.26	Concordance entre le modèle de Rayleigh-Plesset et les mesures de diamètre de bulle par diffusion de Mie.	54
3.1	Simulation de la dynamique, de la pression et des accélérations d'une bulle de cavitation inertielle.	58
3.2	Variation temporelle de l'accélération de l'interface de la bulle et de $G(\tau)$	61
3.3	Comportements qualitatifs pour l'évolution de la ségrégation liés aux effets moyens et oscillatoires, ou transitoires, en fonction de l'accroissement de $ \beta $	63
3.4	Ratio de ségrégation prédit pour une suspension, dans l'eau, de nanoparticules de cuivre de différents diamètres, autour d'une bulle d'argon de rayon ambiant de $4 \mu\text{m}$, à une fréquence de 26 kHz.	64
3.5	Accroissement de taille d'un agrégat par agrégation d'un monomère C_1 et d'un n-mère C_n	66
3.6	Accroissement de taille d'un agrégat en présence d'une bulle de cavitation.	66
4.1	Diagramme de Jablonski	70
4.2	Spectre de la Rhodamine 110, dans un solvant à pH 7.	75
4.3	Effet de la taille sur la discrétisation des niveaux énergétiques dans un nanocristal.	77
4.4	Variation de la largeur de bande interdite en fonction de la taille et pour différents matériaux semi-conducteurs.	78
4.5	Ordre de grandeur des nanocristaux de semi-conducteurs.	78
4.6	Spectres d'absorption de quantum dots de différentes tailles.	80

4.7	Spectre d'émission de quantum dots de différentes tailles.	80
4.8	Absorption partielle du flux de photons incident lors d'un parcours élémentaire.	81
5.1	Modélisation de la propagation d'un faisceau par « tracé de rayons » ou « ray tracing ».	84
5.2	Évolution d'un rayon à la traversée d'une lentille fine convergente de focale f	84
5.3	Front d'une onde sphérique de centre de propagation C et rayon de courbure.	86
5.4	Propagation d'un faisceau gaussien.	90
5.5	Évolution d'un faisceau gaussien de diamètre D focalisé à l'aide d'une lentille fine convergente de focale f	92
5.6	Distribution de l'intensité d'un faisceau gaussien focalisé.	94
5.7	Évolution du rayon de courbure du front d'onde en amont et en aval du « waist ».	94
5.8	Représentation de l'évolution d'un faisceau astigmatique lors de sa focalisation.	96
5.9	Évolution d'un faisceau gaussien non-orthogonal.	96
6.1	Orientation de la force de Bjerknes sur une bulle de petite taille, dans un champ de pression sinusoïdal.	98
6.2	Évolution de la flottabilité et de la force de Bjerknes agissant sur une bulle, en fonction de l'amplitude de l'onde acoustique excitatrice.	99
6.3	Force de Bjerknes subie, pour des champs acoustiques de grande amplitude, par une bulle en régime inertiel.	100
6.4	Schéma du circuit de dégazage.	102
6.5	Courbes isofréquence obtenues dans le plan (L, h)	105
6.6	Profils de pression obtenus pour les modes 110, 111 et 112 souples, et rigides.	106
6.7	Premier modèle de cellule de lévitation acoustique (2005).	107
6.8	Évolution de l'impédance et du déphasage U / I en fonction de la fréquence d'excitation dans le cas d'une cellule vide.	109
6.9	Évolution de l'impédance et du déphasage U / I en fonction de la fréquence d'excitation dans le cas d'une cellule remplie.	109
6.10	Cellule de lévitation acoustique (Mars 2006).	110
6.11	Cellule de lévitation acoustique (Août 2006).	110
6.12	Schéma et positionnement des angles de renfort en plexiglas.	111
6.13	Schéma de principe d'un intensificateur.	113
6.14	Efficacité de conversion effective de la photocathode WR GEN II.	114
6.15	Image d'une mire de calibration de microscope, dans l'eau, à une distance de 10 cm.	116
6.16	Bulle, visualisée par ombroscopie, sans lentille de Barlow, figée à son diamètre maximal.	116
6.17	Bulle, visualisée par ombroscopie, avec lentille de Barlow 3x, figée à son diamètre maximal.	116

6.18	Schéma du montage optique réalisé pour l'obtention d'une nappe laser d'épaisseur et de hauteur contrôlées.	118
6.19	Montage optique de génération de nappe laser, contrôlant l'épaisseur et la hauteur.	118
6.20	Propagation de la nappe laser, épaisseur et hauteur, au niveau de la bulle pour différents réglages.	120
6.21	Simulation numérique de la ségrégation de nanoparticules autour d'une bulle de cavitation en oscillation radiale.	120
6.22	Transmission des filtres optiques choisis en fonction de la longueur d'onde.	121
6.23	Figure de gauche : répartition de l'intensité normalisée du faisceau. Figure de droite : iso-intensité du faisceau projetée dans le plan de la bulle.	123
6.24	Signal de fluorescence. Faible concentration en traceurs.	124
6.25	Signal de fluorescence. Grande concentration en traceurs.	124
6.26	Schéma de principe du fonctionnement du système de synchronisation de l'ensemble de l'expérimentation.	125
6.27	Schéma d'ensemble de l'expérimentation.	128
7.1	Visualisation du faisceau laser, et traitement pour l'obtention des dimensions.	131
7.2	Cycle de bulle reconstitué par ombroscopie à la lumière blanche.	133
7.3	Emplacements calculés, en pixels, du centre de la bulle au cours d'un cycle reconstitué.	134
7.4	Dynamique de bulle obtenue expérimentalement par traitement d'image. La fréquence est 25600 Hz.	135
7.5	Dynamique de bulle obtenue expérimentalement et fit par la résolution d'une équation de Keller.	136
7.6	Image de la bulle présentant ce qui pourrait ressembler à une dissymétrie de l'écoulement autour de la bulle. Ceci est en fait le résultat d'une défaillance de la caméra.	137

Liste des tableaux

6.1	Longueurs d'onde disponibles et puissances correspondantes du laser. .	117
6.2	Types et références de nos filtres optiques.	121
6.3	Types, longueurs d'onde en émission et références des traceurs choisis. .	122
A.1	Tableau de données relatives au coeur optiquement actif des quantum dots.	150
A.2	Tableau de données relatives au quantum dots de type T1.	151
A.3	Tableau de données relatives au quantum dots de type T2.	152

Liste des symboles

Lettres Latines

A	Aire de contact liquide / solide	m^2
a	Correction de la pression interne	$\text{Pa.m}^6.\text{mol}^{-2}$
b	Covolume de Van der Waals	m^3
\mathcal{C}	Concentration molaire	mol.m^{-3}
C	Concentration en particules	particules.m^{-3}
C	Concentration en soluté	mol.m^{-3}
C	Concentration totale ($C = C_A + C_B$)	mol.m^{-3}
C^*	Concentration en soluté à saturation	mol.m^{-3}
C_1	Molécule de soluté, ou « monomère »	-
C_A	Champ de concentration de l'espèce A	mol.m^{-3}
c_l	Vitesse du son dans le liquide	m.s^{-1}
C_n	Agrégat formé de n monomères	-
c_{osc}	Partie oscillatoire du champ de concentration	1
c_{smo}	Partie moyennée du champ de concentration	1
D_A	Coefficient de diffusion de l'espèce A	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{AB}	Coefficient de diffusion de A dans B	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
\tilde{u}	Profil transversal du faisceau	
\tilde{E}	Champ électromagnétique	V.m^{-1}
h	Rayon de coeur dur de van der Waals	m
I	Intensité lumineuse	$\text{photons.m}^2.\text{s}^{-1}$
J	Fréquence de nucléation	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
K	Coefficient cinétique de nucléation	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
k	Vecteur d'onde	m^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
$k_{A/B}$	Constante de Henry pour le couple A/B	$\text{Pa.mol}^{-1}.\text{m}^3$
L	Longueur du trajet optique	m
M_A	Masse molaire de l'espèce A	kg.mol^{-1}
\mathcal{N}_A	Nombre d'Avogadro	$\text{particules.mol}^{-1}$

n	Nombre de particules dans l'élément de volume	particules
n_0	Quantité de matière contenue dans la bulle	mol
p	Champ de pression	Pa
p	Probabilité d'absorption	1
P_0	Pression du liquide à l'infini	Pa
P_s	Pression de vapeur saturante	Pa
P_v	Pression de vapeur dans la bulle	Pa
P_{g0}	Pression de gaz dans la bulle avant la détente	Pa
Pe_T	Nombre de Peclet thermique	1
$q(z)$	Rayon de courbure complexe en z	m
q_0	Rayon de courbure complexe en $z = z_0$	m
\mathcal{R}	Constante des gaz parfaits	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
r	Rayon du germe	m
$R(z)$	Rayon de courbure de l'onde en z	m
R_0	Rayon d'équilibre de la bulle	m
S	Surface de la zone exposée au flux de photons	m ²
S	Sursaturation relative	1
T_0	Température du liquide à l'infini	K
\bar{V}_A	Volume molal spécifique de l'espèce A	m ³ .mol ⁻¹
\mathbf{v}	Champ de vitesse	m.s ⁻¹
v_a	Volume d'un monomère	m ³
x_A	Fraction molaire de A	1
z_R	Zone de Rayleigh	m

Lettres Grecques

$\tilde{\beta}$	Paramètre de ségrégation	Pa ⁻¹
ϵ	Absorption molaire	M ⁻¹ .m ⁻¹
φ_A	Densité de flux de l'espèce A	mol.m ⁻² .s ⁻¹
γ	Exposant « polytropique »	1
γ	Tension superficielle à l'interface cristal / solution	N.m ⁻¹
χ_g	Diffusivité thermique du gaz	m ² .s ⁻¹
λ	Longueur d'onde dans le média	m
λ_0	Longueur d'onde dans le vide	m
μ	Potentiel chimique	J
μ	Viscosité dynamique du liquide	kg.m ⁻¹ .s ⁻¹
ω	Fréquence angulaire du champ de pression	rad.s ⁻¹
$\omega(z)$	Rayon du faisceau	m
ρ	Masse volumique moyenne du mélange	kg.m ⁻³
σ	Section efficace d'absorption	m ²
σ	Tension superficielle à l'interface de la bulle	N.m ⁻¹
τ	Temps adimensionnel $\tau = \omega t$	1

Introduction : de la cristallisation sous ultrasons à la ségrégation d'espèces.

1.1 Notions sur la cristallisation.

1.1.1 Préambule.

Pharmacie, agroalimentaire, microélectronique, chimie de spécialité, cosmétique, sans être une liste exhaustive, sont autant de domaines où la cristallisation intervient. C'est une étape essentielle, influençant directement la bonne marche de l'ensemble du procédé de fabrication et dont découle nombre de propriétés du produit final. Des spécifications en terme de taille, structure cristalline, pureté, distribution de taille ou, évidemment, rendement, font le succès ou l'infortune des méthodes de cristallisation comme des produits. L'échelle de production, s'étalant de plusieurs tonnes par jour pour les produits de grande consommation à quelques kilos pour ceux à forte valeur ajoutée, est un élément déterminant dans le choix du procédé à mettre en place.

Cette position particulière de la cristallisation dans la chaîne de production de nombreux produits en fait une opération vitale du point de vue économique. Celle-ci fait ainsi l'objet de nombreuses études tant du point de vue pratique que théorique. L'évolution de nos connaissances fondamentales sur ce sujet complexe, couplé à la montée en puissance des moyens de modélisation, a abouti à l'émergence en milieu industriel de nombreux procédés, chacun armé de son jeu d'équations phénoménologiques. Mais dimensionnement et extrapolation restent encore très compliqués et les méthodes y sont empiriques.

A cette échelle, 4 modes de cristallisation sont utilisés en solution :

- la cristallisation par refroidissement
- la cristallisation par évaporation de solvant
- le relargage
- la cristallisation réactive ou précipitation

Encore grandement confinée à l'échelle de la paillasse, une nouvelle technologie prend de l'ampleur : la cristallisation assistée par ultrasons.

Généralement dédiée à la cristallisation en solution, cette méthode a déjà fait l'objet de nombreuses études, notamment au sein du laboratoire [[GATUMEL, 1997](#); [BAILLON,](#)

2002; LYCZKO, 2000; HASSOUN, 2003]. Ces études ont mis en avant les effets des ultrasons, ou de la cavitation, sur les propriétés des cristaux obtenus. La cristallisation assistée par ultrasons pourrait offrir un contrôle accru de diverses propriétés des cristaux générés. C'est une technologie prometteuse, en particulier pour les produits à forte valeur ajoutée, comme la production de nanoparticules par exemple [SUSLICK, 2001]. Mais le manque de connaissances théoriques en fait une méthode encore peu extrapolable, et des avancées sont nécessaires à son développement.

1.1.2 Diagramme d'état d'un corps pur.

La cristallisation en solution est une transition de phase du premier ordre. Afin d'explicitier certains paramètres / comportements, nous prendrons comme modèle de ces transitions la transition liquide / gaz, en nous basant sur l'équation de Van der Waals :

$$P = \frac{\mathcal{R}T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.1)$$

Avec :

b	Covolume de Van der Waals	$[\text{m}^3]$
a	Correction de la pression interne	$[\text{Pa.m}^6.\text{mol}^{-2}]$

Cette équation présente un point critique, qui, via la loi des états correspondant, mène à une expression réduite de l'équation de Van der Waals, censée représenter le comportement de tout fluide (gaz ou liquide). Ainsi, du point critique on tire :

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27b\mathcal{R}} \quad \text{et} \quad V_c = 3b \quad (1.2)$$

On peut ainsi exprimer (1.1) sous forme réduite, en posant $P_r = P/P_c$, $T_r = T/T_c$ et $V_r = V/V_c$:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (1.3)$$

La figure 1.1 présente un calcul de différentes isothermes obtenues par l'équation (1.3). L'isotherme $T = 1$ est l'isotherme au point critique, au dessus duquel la distinction entre la phase liquide et gaz n'a plus lieu. Pour les isothermes en dessous de celle-ci, la phase liquide est à gauche de la courbe, et la phase gaz est à droite. L'équation de Van der Waals présente toutefois un comportement qui va à l'encontre de la thermodynamique : entre les points B et D (sur la courbe $T_c = 0,9$), le volume augmente avec la pression. En effet, il peut exister trois valeurs distinctes du volume pour la même pression, représentés par les points A, C et E. Ces points définissent des portions d'évolution, dont celle entre B et D viole les lois de la thermodynamique : le facteur de compressibilité serait négatif ! En revanche, les portions AB et DE reflètent un comportement réel qui nécessite l'introduction de la théorie de la nucléation, que nous aborderons plus loin.

Usuellement, ce comportement est corrigé pour refléter au moins la transition d'une phase à l'autre par la construction de Maxwell : on trouve le lieu des points qui égalisent les surfaces hachurées en dessous et au dessus du segment AE. Sur cette portion,

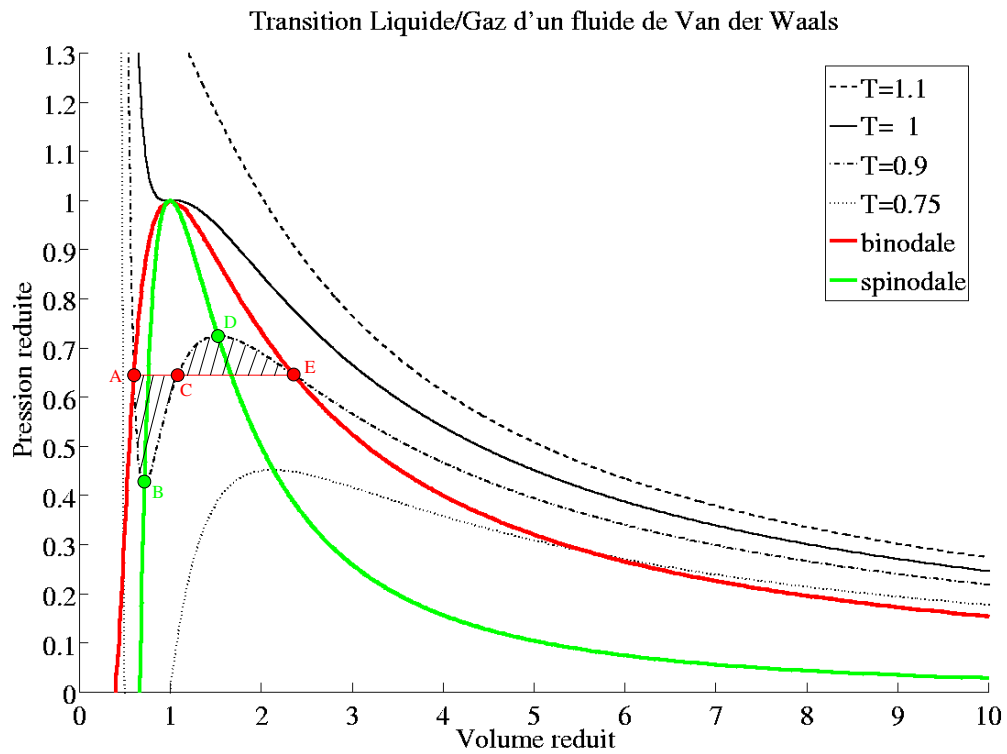


Fig. 1.1: Diagrammes des phase d'un fluide de Van der Waals. Différentes isothermes ont été tracées selon l'équation de Van der Waals (1.3). La binodale et la spinodale sont également représentées. La construction de Maxwell apparaît pour l'isotherme $T_c = 0,9$.

il y a coexistence du liquide et du gaz : le système est diphasique, et l'on passe progressivement de l'un à l'autre en jouant sur le volume. L'ensemble du lieu de ces points correspond à la ligne « binodale », également appelée courbe de coexistence : c'est en effet à l'intérieur de cette courbe que les deux phases peuvent coexister. Le point A est le point d'ébullition, et E celui du point de rosée (vapeur saturante).

La spinodale, quant à elle, reflète le comportement métastable d'un liquide ou d'un gaz. On peut en effet, en prenant garde à éviter toute perturbation extérieure ou présence de poussières, atteindre les points B ou D. C'est le cas par exemple de l'eau surchauffée, qui ne présente pas d'ébullition alors que l'on a dépassé sa courbe binodale. Mais la moindre perturbation, poussière, entraînera l'apparition de la vapeur.

L'aire comprise entre la binodale et la spinodale correspond à des états dits métastables : le fluide n'y est pas en équilibre, car il existe un autre état où l'énergie du système est plus basse. Ceci peut être visualisé sur la figure 1.2. La courbe du dessus est l'équation de Van der Waals, et on trouve en dessous les courbes correspondant à l'énergie libre du système G. L'intérêt de tracer G, plutôt que l'énergie de Helmholtz F, est son « allure » de puits de potentiel dans le référentiel $P - V$ dans lequel nous avons déjà tracé Van der Waals. De plus, ces variables sont les seuls paramètres accessibles à l'expérimentateur.

La figure met en avant un élément important : pour passer d'une phase à l'autre, le fluide doit traverser une barrière énergétique. Elle correspond à la hauteur à franchir le long de la courbe représentant l'enthalpie libre. Le passage d'un puits à l'autre ne se fait que dans le sens de la minimisation de l'enthalpie libre. La courbe tout en bas de la figure 1.2 représente le cas d'un liquide surchauffé. Il se trouve dans un puits de potentiel (le gauche), mais son énergie peut encore être minimisée s'il acquiert assez d'énergie pour franchir la barrière qui le sépare du puits de droite, c'est à dire pour passer de l'état liquide à l'état de gaz. Il est en état métastable. Faire passer le système uniformément d'un état à l'autre coûterait trop cher en énergie (2% de l'énergie cinétique totale [KASHCHIEV, 2000]), ainsi la nature procède autrement : par nucléation.

1.1.3 La nucléation.

Ayant introduit certaines notions sur la cristallisation en solution en se basant sur une transition liquide / vapeur, nous abordons maintenant la transition liquide / solide. Le passage d'une phase à l'autre, pour un équilibre métastable, est dû aux fluctuations locales. Tout d'abord, notons que la force motrice de la nucléation est le différentiel de potentiel chimique entre les deux états possibles du système :

$$\Delta\mu = \mu(C) - \mu(C^*) \quad (1.4)$$

Avec :

μ	Potentiel chimique	[J]
C	Concentration en soluté	[mol.m ⁻³]
C^*	Concentration en soluté à saturation	[mol.m ⁻³]

Celui-ci peut être exprimé en fonction de la sursaturation :

$$\Delta\mu = k_B T \ln S \quad (1.5)$$

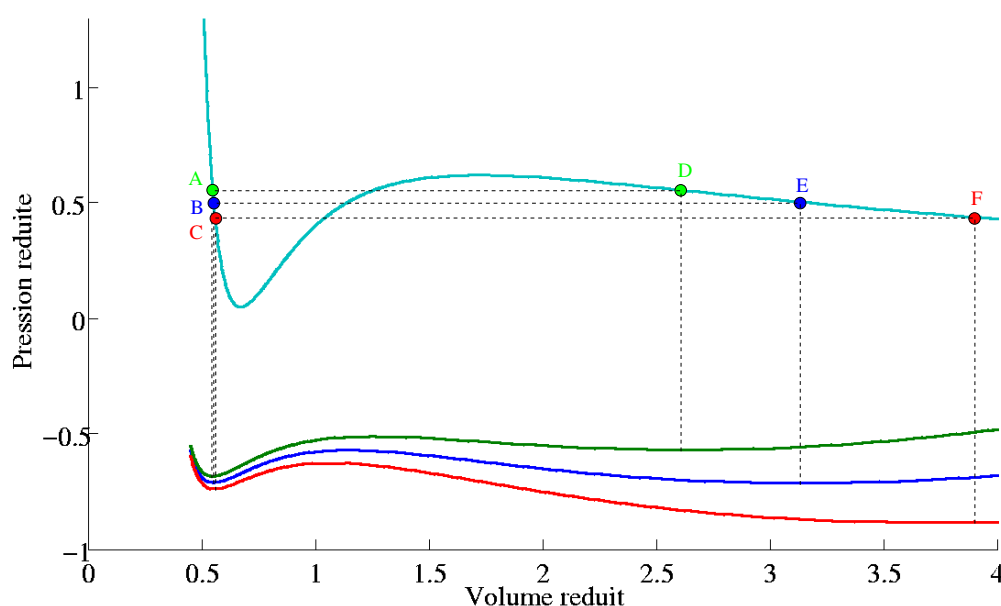


Fig. 1.2: Isotherme de Van der Waals pour $T = 0,85$, et enthalpie libre correspondante pour différentes pressions autour de celle d'équilibre. B et E sont sur la binodale, ou construction de Maxwell. A et D sont légèrement au dessus, tandis que C et F sont légèrement en dessous. L'enthalpie libre correspondante à BE est l'enthalpie libre d'équilibre : les deux puits de potentiel sont à la même hauteur ($G_L - G_V = 0$). Il y a donc coexistence des deux phases, l'une n'étant pas privilégiée par rapport à l'autre. Pour la pression correspondante au segment AD, le puits de potentiel coté liquide est plus important que côté gaz. Ainsi, le gaz se condensera. Le segment CF représente l'inverse : le liquide va se vaporiser. Attention, l'échelle en ordonnée se rapporte uniquement à l'équation de Van der Waals. L'enthalpie libre y a été calculée à une constante près, et son unité n'est pas représentée.

Avec :

S	Sursaturation relative	[1]
k_B	Constante de Boltzmann	[J.K ⁻¹]

La sursaturation relative peut s'exprimer, par exemple, dans le cas de molécules non-dissociées et d'un rapport de coefficient d'activité γ/γ^* proche de 1, par le rapport des concentrations : $S = C/C^*$.

Dans le cas de la cristallisation en solution, prenons une solution homogène, sursaturée en solide dissous. Les molécules de base du futur cristal, les monomères, se déplacent sous l'effet du mouvement brownien, au sein de la solution. Il s'ensuit une série de chocs, qui, sous certaines conditions, peuvent conduire à leur agrégation. Mais nous avons vu précédemment que le passage d'une phase à l'autre pouvait s'accompagner d'un certain « retard », que nous appellerons dorénavant « temps d'induction », qui est en fait lié à la hauteur de la barrière énergétique à franchir. Si l'on se réfère à l'équation (1.5), on comprend aisément l'évolution de la force motrice de la cristallisation en fonction de la sursaturation : avec un plus grand nombre de monomères dispersés au sein de la solution, on augmente la probabilité de chocs et donc d'agrégation.

La théorie classique de la nucléation [KASHCHIEV, 2000] repose sur l'existence de germes au sein de la solution, agrégat de plusieurs monomères. Cette théorie repose sur une approximation capillaire où le n-mère formé est traité comme l'état macroscopique. A la frontière du n-mère, il y a discontinuité des densités entre le cristal et la solution.

La différence d'enthalpie libre pour un élément constitué de M monomères passant de l'état dissous (liquide) à l'état solide est donnée selon :

$$\Delta G = M(\mu_S - \mu_L) + \gamma A \quad (1.6)$$

$$= M(\mu(C^*) - \mu(C)) + \gamma A \quad (1.7)$$

$$= -M\Delta\mu + \gamma A \quad (1.8)$$

Avec :

γ	Tension superficielle à l'interface cristal / solution	[N.m ⁻¹]
A	Aire de contact liquide / solide	[m ²]

C'est en fait la somme de l'énergie qu'il faut fournir pour créer un volume, et de celle nécessaire à la création d'une surface. Si l'on postule la sphéricité d'un tel germe, son enthalpie libre s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta G = \frac{-4\pi r^3}{3v_a} k_B T \ln S + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.9)$$

Avec :

r	Rayon du germe	[m]
v_a	Volume d'un monomère	[m ³]

ΔG est l'énergie libre d'activation. L'équation (1.9) montre qu'elle est la résultante de deux contributions. Le premier terme est le terme de volume dans lequel on reconnaît la contribution du potentiel chimique : c'est l'énergie amenée par chaque monomère. Le deuxième terme est dit de surface, et représente la résistance du germe face à sa croissance : il minimise son énergie pour un volume V donné. Les deux termes sont en compétition.

Cette énergie libre d'activation présente un maximum en r^* , appelé rayon critique :

$$r^* = \frac{2V\gamma}{\Delta\mu} = \frac{2V\gamma}{k_B T \ln S} \quad (1.10)$$

L'énergie libre d'activation critique $\Delta G^* = \Delta G(r^*)$ est l'énergie qu'il faut fournir pour former un germe de rayon r^* . Ce rayon critique est lié à la barrière énergétique à franchir. Si on lui enlève un monomère, le germe se dissout spontanément, et, au contraire, l'ajout d'un monomère entraîne sa croissance.

La fréquence J à laquelle se forment de tels germes est donnée par :

$$J = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1.11)$$

Avec :

J	Fréquence de nucléation	$[\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
K	Coefficient cinétique de nucléation	$[\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$

1.2 Cristallisation assistée par ultrasons.

De nombreux paramètres (T, P, impuretés, solvant, pH, ...) interviennent dans le phénomène de nucléation. En se basant sur des concepts simples, il est étonnant de constater que la théorie classique de la nucléation donne de relativement bons résultats. Il est cependant à noter que la précision de ceux-ci est sans commune mesure avec les autres théories régissant les divers aspects de la physique, et qu'une précision de 30%, considérée comme inacceptable dans bien des domaines, est un bon résultat concernant la nucléation [OXTOPY, 1997]. La dépendance exponentielle de la fréquence de nucléation n'arrange en rien ni les prédictions ni la conduite d'expérimentations. Le moindre changement de condition initiale conduit à de lourdes déviations.

Ainsi, nombre de procédés de cristallisations reposent sur un savoir-faire expérimental, en particulier la cristallisation assistée par ultrasons. En effet, elle couple deux phénomènes de nucléation : celui qui donne naissance aux cristaux, et celui à l'origine de l'apparition de bulles de cavitation au sein de la solution. La distribution des bulles dans une expérimentation de cavitation est inconnue, ainsi que leurs interactions. Ajouté au phénomène de cristallisation, ceci fait de la cristallisation assistée par ultrasons une technique encore difficilement extrapolable au niveau industriel, ou d'une expérimentation à une autre.

Cependant, la cristallisation sous ultrasons semble pouvoir offrir un contrôle accru de certaines caractéristiques des cristaux obtenus : taille, dispersion, structure cristalline, reproductibilité [LYCZKO *et al.*, 2002; HASSOUN, 2003; RUECROFT *et al.*, 2005]... Il semble donc important d'en étudier la physique afin de mieux cerner le phénomène.

On peut entre autres mentionner les travaux de [LYCZKO, 2000] sur la cristallisation du sulfate de potassium. Les photos 1.3 mettent en avant un effet généralement constaté des ultrasons sur la valeur et la distribution en taille des cristaux.

Un autre paramètre important est la réduction drastique du temps d'induction. Celui-ci est le temps nécessaire à l'apparition des premiers cristaux au sein de la solution après création de la sursaturation. Il est la contribution de la barrière énergétique à

franchir, mais également d'un temps de croissance nécessaire à la détection des cristaux, dépendant de la résolution de la méthode employée. La figure 1.4 montre l'évolution du temps d'induction en fonction de la sursaturation de la solution, avec et sans ultrasons. Il met en avant un aspect important de la cristallisation : le temps d'induction évolue en inverse de la sursaturation. Et ce, en présence d'ultrasons ou non. Si l'on regarde les deux courbes de tendances, censées schématiser le comportement générique de chaque cas, on voit que l'utilisation d'ultrasons est particulièrement appropriée au cas des faibles sursaturations. Dans cette zone, en l'absence d'ultrasons, la naissance d'un cristal est plus qu'improbable. Les ultrasons permettent la nucléation de cristaux dans cette zone.

Les études menées jusqu'ici sur le phénomène tendent à montrer que la cavitation influence la cristallisation par le biais d'une modification de la nucléation primaire et secondaire [CHOW *et al.*, 2004]. La nucléation primaire sous ultrasons voit sa fréquence augmenter considérablement, permettant ainsi d'éviter dans certains cas le recours à un ensemencement. La nucléation secondaire quand à elle découlerait d'un effet mécanique des ultrasons : les bulles proches des cristaux déjà formés, en implosant, arracheraient une partie de la surface des cristaux, menant ainsi à un ensemencement secondaire dans la solution [GATUMEL, 1997].

Les bulles présentes dans la solution, sont en oscillation radiale, et induisent une forte concentration, très localisée, d'énergie. La température atteinte dans la bulle est de l'ordre de 5000 K, la pression de 2000 atm, et des ondes de chocs sphériques sont émises dans le liquide. De telles conditions de températures ont pour effet instantané de diminuer la sursaturation locale, et l'effet d'augmentation du taux de nucléation semble alors contre-intuitif [RUECROFT *et al.*, 2005]. La raison de ce lien entre concentration d'énergie et événement de nucléation n'est pour le moment pas décrit. Mais certaines hypothèses sont communément faites :

- Les taux de refroidissement extrêmement rapides (de 10^7 à 10^{10} K.s⁻¹), découlant des températures atteintes par la bulle et son proche environnement, seraient à même de jouer un rôle significatif dans l'augmentation locale de sursaturation. Il est cependant à noter que la couche de diffusion thermique autour de la bulle est très petite [PROSPERETTI, 1977; LOUISNARD, 1998], et que ces températures extrêmes ne sont atteintes que pour une portion réduite dans le cycle d'oscillation d'une bulle.
- Les pressions atteintes augmentent généralement la température de cristallisation.
- L'effet de la bulle en elle même, c'est-à-dire un effet de surface comparable à de la nucléation hétérogène. Cet effet ne semble pas faire l'unanimité, notamment du fait que ceci est basé sur la thermodynamique à l'équilibre, et que la bulle est loin de pouvoir être considérée dans un tel état.

Si l'effet de la température fait l'objet de nombreuses études à travers celles dédiées à la sonochimie, l'effet de la pression est notablement moins pris en compte. En fait, le potentiel chimique présenté par l'équation (1.5), force motrice de la cristallisation, présente en plus de sa dépendance à la sursaturation une dépendance à la pression qui peut être exprimée par [KASHCHIEV, 2000] :

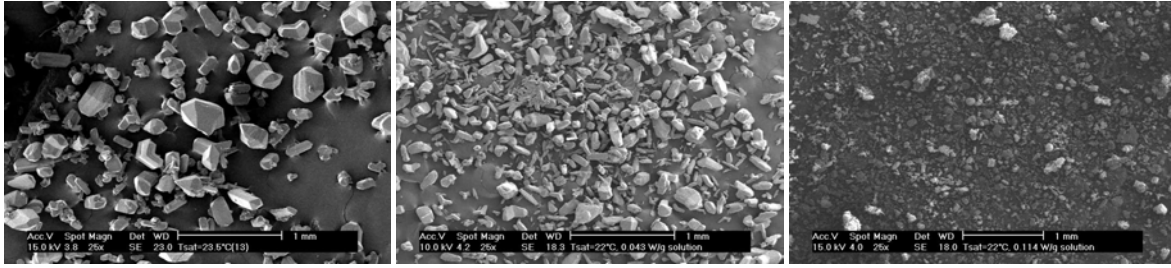


Fig. 1.3: Photos des cristaux de sulfate de potassium K_2SO_4 obtenus par différentes voies. À gauche, en cristallisation classique, par refroidissement à $15^\circ C$. Au centre pour une puissance ultrasonore modérée, et à droite une puissance plus élevée. On y voit une diminution en taille des cristaux obtenus, ainsi qu'une répartition plus fine. D'après [LYCZKO, 2000].

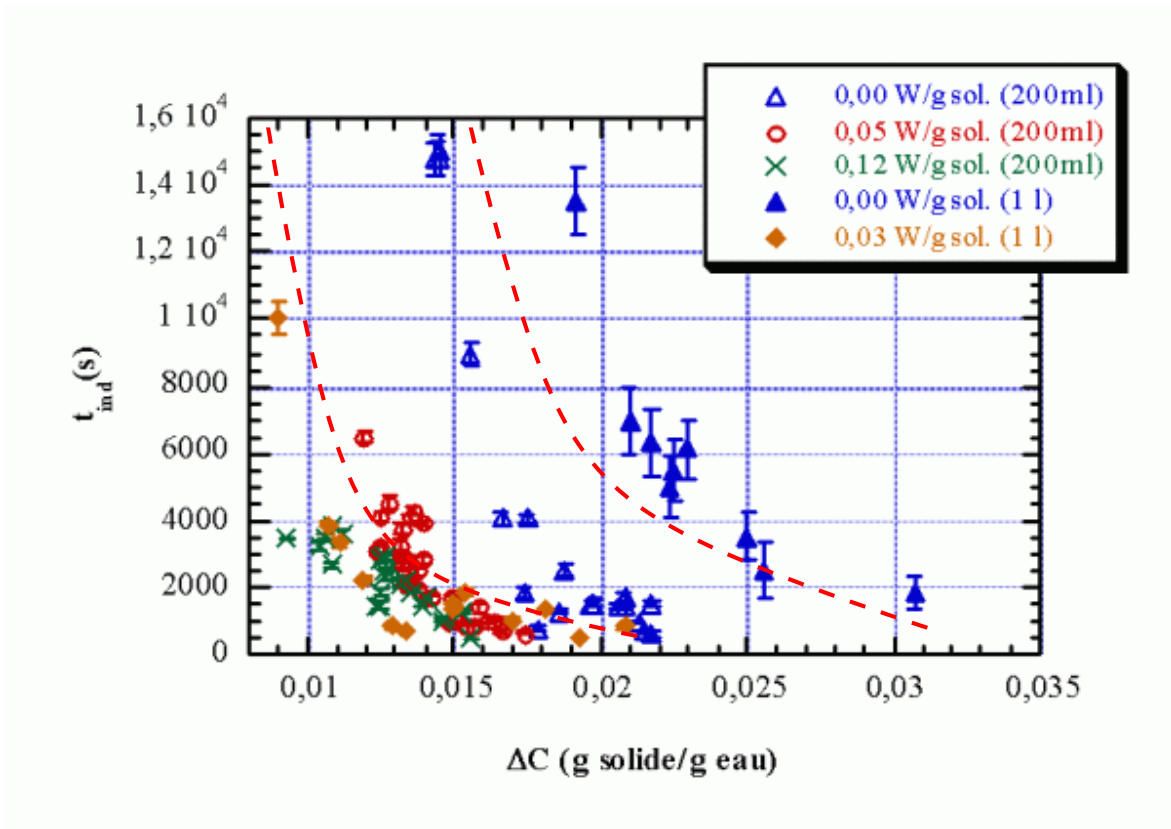


Fig. 1.4: Courbe sursaturation / temps d'induction pour la cristallisation du sulfate de potassium K_2SO_4 pour différentes puissances ultrasonores, et deux volumes de cuve différents. En abscisse la sursaturation absolue ($C - C^*$) en solide dissous présent dans la solution. En ordonnée, le temps d'induction. Des courbes de tendances y ont été ajoutées, mettant en avant l'évolution classiquement prédite par la cristallisation classique, et celle assistée par ultrasons. Tiré de [LYCZKO *et al.*, 2002].

$$\Delta\mu = \Delta\mu(\Delta C) + p(v_{\text{soluté}}, v_{\text{solide}}) \quad (1.12)$$

Une tentative de corréler cet effet de pression avec le taux de nucléation a été effectuée [VIRONE *et al.*, 2006], mais le taux de nucléation ainsi calculé ne recoupe pas les valeurs expérimentales. Toutefois, selon les auteurs, cette étude peut servir à estimer la nécessité ou non de l'utilisation d'ultrasons dans un procédé de cristallisation.

1.3 Hypothèse de ségrégation d'espèces.

Une récente publication [LOUISNARD *et al.*, 2006] propose une nouvelle hypothèse sur le comportement d'espèces autour d'une bulle de cavitation en oscillation radiale. Celle-ci pourrait, en schématisant, être considérée comme une ultra-centrifugeuse locale, capable d'induire une ségrégation des espèces dans son environnement proche. Les fortes accélérations de l'interface de la bulle sont à l'origine de cet effet de diffusion moléculaire forcée par gradient de pression. Cet effet est donc lié à la dynamique même de la bulle, et est donc différent de l'effet de pression précédemment évoqué.

La résolution analytique des équations de transport autour de la bulle de cavitation permet l'obtention des champs de concentration en particules autour de la bulle. La figure 1.5 montre une simulation numérique d'un tel effet pour des nanoparticules de diamètre 40 nm, et de masse volumique 2000 kg.m⁻³.

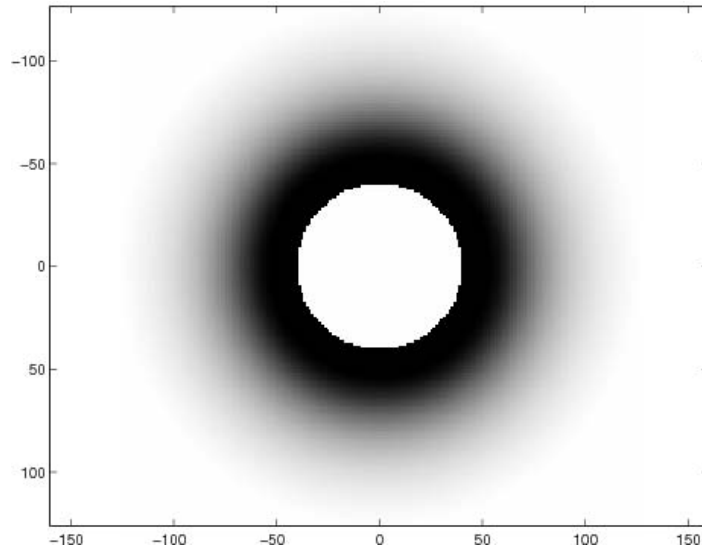


Fig. 1.5: Simulation numérique de la ségrégation de nanoparticules autour d'une bulle de cavitation en oscillation radiale. La bulle est ici à son rayon maximal, et représentée en blanc au centre du graphique. Simulation menée pour une bulle d'argon de rayon ambiant 4 μm , à une pression acoustique de 1,4 bar et une fréquence de 26,5 kHz. Abscisses et ordonnées sont exprimées en μm . La zone noire correspond à un dépeuplement total en nanoparticules. A l'infini, en blanc, la concentration initiale, inchangée.

1.4 Apports de cette étude.

Cette nouvelle hypothèse est le point de départ de cette thèse. Il s'agit d'une part de participer à l'élaboration d'un mécanisme, d'un parallèle, entre ce phénomène et l'impact des ultrasons sur la cristallisation, principalement focalisé sur la réduction du temps d'induction, et d'autre part de trouver un moyen d'avérer expérimentalement le phénomène.

La réflexion menée sur le mécanisme d'action des ultrasons sur la cristallisation fera l'objet du chapitre 3, et l'expérimentation du chapitre 6. Mais nous pouvons ici déjà jeter les bases de ce qui nous a motivé à imaginer et dimensionner une expérimentation de fluorescence induite par plan laser (« Planar Laser Induced Fluorescence ») autour d'une bulle unique de cavitation. La figure 6.27 schématise l'expérimentation mise en place.

La détermination de l'expérimentation à mettre en oeuvre s'était d'abord orientée sur la détection de cristaux autour de la bulle. Mais il nous a finalement semblé, au vu des nombreux paramètres supplémentaires qu'apporte la cristallisation, qu'il serait préférable d'avérer directement l'effet de ségrégation. De plus, cela évite de restreindre l'expérimentation au seul cas de la cristallisation.

A cette fin, la fluorescence induite par plan laser a été choisie. En effet, cette technique permet la détermination de champs de concentration dans un milieuensemencé en particules fluorescentes. Mais l'appliquer à un phénomène tel que celui d'une bulle unique de cavitation, en considérant ses caractéristiques spatiales (voir figure 1.5) et temporelles, représente un certain challenge.

La bulle unique, quant à elle, a été obtenue selon le même principe que celles obtenues lors des expérimentations de sonoluminescence. Pour cela, on utilise une cellule de lévitation acoustique. La géométrie classique d'une telle cellule est sphérique, et généralement fabriquée à l'aide d'un ballon de chimie. En faisant rentrer le ballon et son contenu en résonance, dans leur premier mode volumique, une onde acoustique stationnaire se forme à l'intérieur du fluide. Ainsi, toute bulle générée se verra irrémédiablement attirée au ventre de pression, situé au centre du ballon. La bulle y effectue ainsi des oscillations radiales en étant maintenue en position, car l'onde acoustique compense les forces d'Archimède. Nous avons opté pour changer la cellule et la construire sur une géométrie cubique, ce afin de diminuer les aberrations tant sur la génération de nappe que sur le système d'imagerie.

Ceci ne peut être obtenu que dans de l'eau désaturée en air, sinon la bulle aurait tendance à croître et échapper à l'onde acoustique au dessus d'une certaine taille [LOUISNARD & GOMEZ, 2003]. C'est pourquoi nous avons couplé à la cellule un système de dégazage.

Le cycle d'oscillation de la bulle étant parfaitement reproductible au cours du temps, nous pourrions effectuer nos mesures en prenant une image tous les n cycles. En décalant dans le cycle de bulle le point de mesure, nous pourrions reconstituer le cycle complet d'oscillation, ainsi que le champ de concentration associé.

Reste àensemencer l'eau en particules fluorescentes. Elles devront être représentatives du phénomène, et ne pas perturber la bulle. Celle-ci descendant au cours de son cycle d'oscillation radiale à des diamètres inférieurs au micron, nous avons choisi d'utiliser des nanocristaux de semi-conducteurs (« quantum dots » ou atomes artifi-

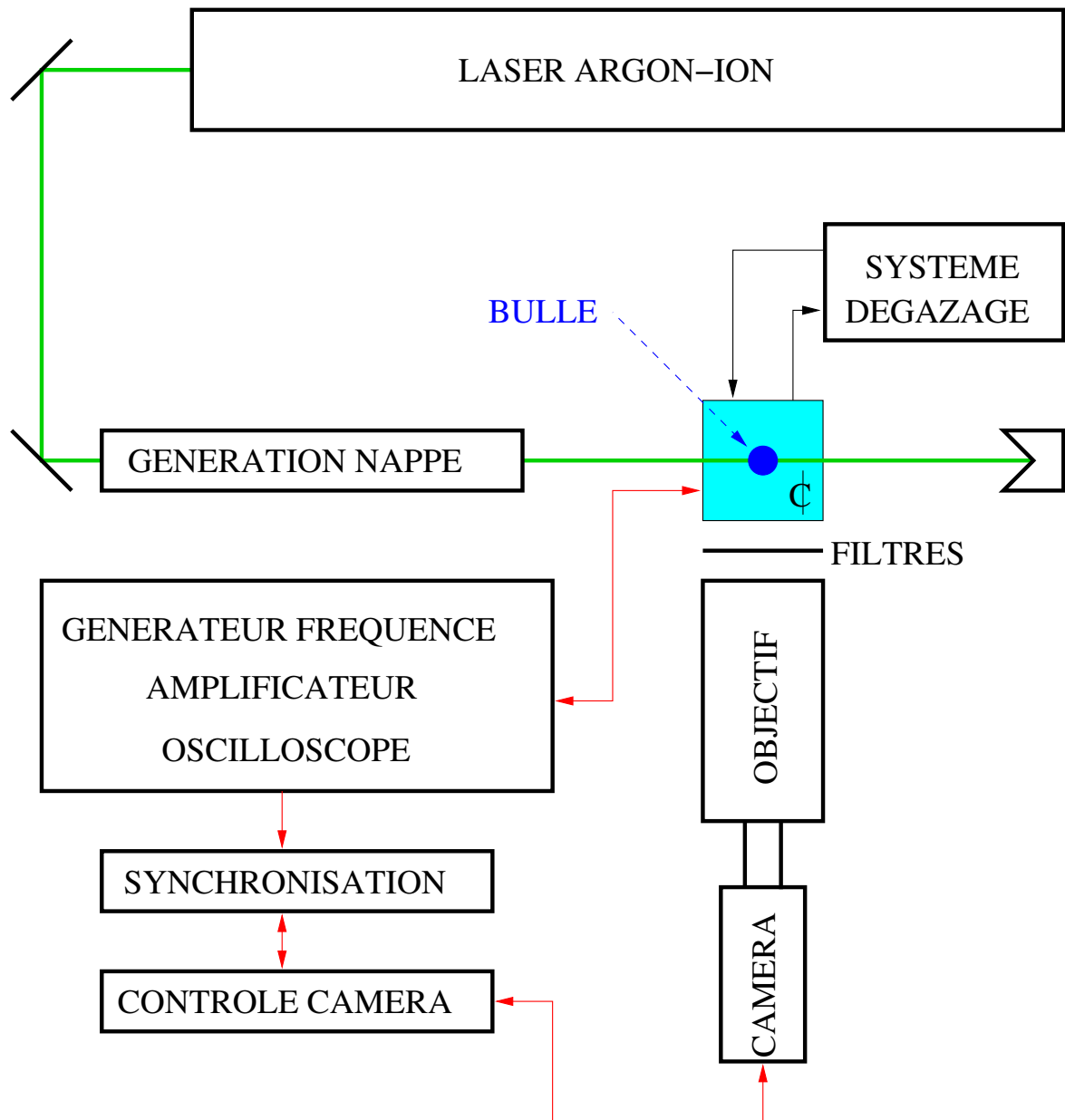


Fig. 1.6: Schéma de l'expérimentation.

ciels). La simulation présentée en amont (figure 1.5) est en fait la simulation de leur comportement.

CHAPITRE 2

Cavitation inertielle et sonoluminescence.

Les expérimentations de cavitation usuellement pratiquées font apparaître un nuage de bulles, de comportement chaotique, constitué de milliards de bulles, dont la répartition est inconnue, tout comme leur distribution en taille. Les informations que l'on peut tirer de cette configuration sont des moyennes, et il apparaît ainsi comme une évidence de vouloir observer le phénomène à l'échelle d'une seule bulle. Ce chapitre est destiné à expliciter le comportement d'une bulle unique, isolée, afin d'en tirer certains paramètres.

La génération de bulles de cavitation stables est surtout conditionnée par trois éléments : la tension de surface, la diffusion rectifiée et les oscillations de la surface de bulle. Ce chapitre s'intéressera aux deux premiers aspects uniquement, et pour une étude des instabilités le lecteur pourra se référer à [BRENNER *et al.*, 1995]. Un résultat classique de l'étude des oscillations de surface d'une bulle de cavitation est que les bulles, au delà d'une certaine taille / pression acoustique, se fragmentent sous l'effet d'instabilités de surface. Ainsi, notre bibliographie sera surtout limitée en terme de taille de bulle : « petites » ! Durant ce chapitre, nous mettrons en avant la dynamique particulière d'une bulle de cavitation, afin de montrer la complexité et les contraintes du phénomène. Puis, nous nous attarderons sur l'aspect diffusif d'une bulle de cavitation en oscillation radiale pour introduire la diffusion rectifiée, afin d'expliquer la possibilité d'obtenir une bulle diffusionnellement stable. Puis, la dernière partie est une introduction aux expérimentations menées sur le phénomène de sonoluminescence. En effet, celles-ci ont largement inspiré une partie de notre montage expérimental. De plus, elles mettent en avant certaines limitations.

2.1 Dynamique de la bulle de cavitation.

La cavitation décrit la naissance et l'oscillation radiale de bulles de gaz et de vapeur dans un liquide soumis à une dépression. Si cette dépression est suffisamment élevée, la pression peut devenir inférieure à la pression de vapeur saturante, et une bulle de vapeur est susceptible de naître. La cavitation hydrodynamique, c'est à dire engendrée par un écoulement, fut découverte en 1917 par Lord Rayleigh, et ses résultats s'appliquent également à la cavitation acoustique, c'est à dire pour des bulles soumises à

une oscillation de pression du liquide. Il est le premier à avoir donné une équation de dynamique de bulle, et c'est cette équation, et ses paramètres, que nous allons aborder dans cette section.

Les développements présentés dans cette section seront soumis aux hypothèses suivantes :

- Pas de mouvement de translation de la bulle.
- Pas de transfert de gaz entre la bulle et le liquide (interface imperméable).
- Dans la bulle, le mélange n'est constitué que de gaz incondensable et de vapeur du liquide, ici l'eau, en mélange homogène.
- Évaporation et condensation sont instantanées à l'interface.

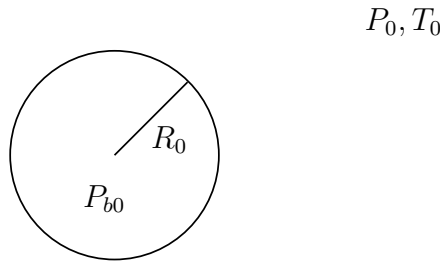


Fig. 2.1: Bulle à l'équilibre avec son environnement, à pression P_0 et température T_0 . P_{b0} est la pression dans la bulle, de rayon R_0 .

2.1.1 Notion de rayon ambiant.

Le « rayon ambiant » ¹ est l'expression indirecte de la quantité de gaz contenue dans une bulle à l'équilibre avec son environnement. C'est un des paramètres fondamentaux de la cavitation.

Considérons la loi des gaz parfaits :

$$P_{b0}V_0 = n_0\mathcal{R}T_0 \quad (2.1)$$

Avec P_{b0} :

$$P_{b0} = P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \quad (2.2)$$

La bulle étant supposée sphérique, on a :

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \quad (2.3)$$

Injectons les équations (2.3) et (2.2) dans l'équation d'état des gaz parfaits (2.1). Nous obtenons alors :

$$\left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0}\right) \frac{4}{3}\pi R_0^3 = n_0\mathcal{R}T_0 \quad (2.4)$$

¹Dans les publications plus anciennes, le « rayon ambiant » est dénommé « rayon d'équilibre »

Avec :

P_0	Pression du liquide à l'infini	[Pa]
σ	Tension superficielle à l'interface de la bulle	[N.m ⁻¹]
R_0	Rayon d'équilibre de la bulle	[m]
n_0	Quantité de matière contenue dans la bulle	[mol]
\mathcal{R}	Constante des gaz parfaits	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
T_0	Température du liquide à l'infini	[K]

A P_0 et T_0 fixés, connaissant n_0 , on fixe donc R_0 . On voit donc bien que le « rayon ambiant R_0 » est directement lié à la quantité de matière dans la bulle à pression P_0 et température T_0 fixés. Il reflète la compensation des forces s'appliquant à la bulle : d'un côté, la pression exercée par le liquide augmentée de la tension superficielle tendent à dissoudre la bulle, de l'autre côté, la force exercée par le gaz contenu dans la bulle tend à la dilater. R_0 reflète cet équilibre mécanique [PLESSET & PROSPERETTI, 1977], et n'est donc pas un paramètre auquel l'expérimentateur peut accéder.

2.1.2 Seuil de Blake.

Supposons que le liquide subisse une détente quasi-statique $P_0 - \Delta P$ par suite d'un écoulement (effet Bernoulli) ou d'une pression oscillante (onde acoustique). L'hypothèse faite précédemment pour définir R_0 supposant un état d'équilibre, et donc une interface immobile, la bulle évoluera, sous l'effet de cette détente, de façon quasi-statique. Le seuil de Blake est la limite au delà de laquelle cette hypothèse d'évolution est mise en défaut, et où il faudra alors prendre en compte une interface mobile. Considérons donc la pression P telle que :

$$P = P_0 - \Delta P \quad (2.5)$$

La pression de vapeur d'eau dans la bulle est la tension de vapeur :

$$P_v = P_s(T_0) \quad (2.6)$$

Étant dans une hypothèse de mélange idéal de gaz parfaits, selon la loi de Dalton, on a :

$$P_{b0} = P_s(T_0) + P_{g0} \quad (2.7)$$

Avec :

P_v	Pression de vapeur dans la bulle	[Pa]
P_s	Pression de vapeur saturante	[Pa]
P_{g0}	Pression de gaz dans la bulle avant la détente	[Pa]

Posons une **hypothèse de plus**, le gaz étant considéré comme parfait, P_g suit une **détente isotherme** :

$$\begin{aligned} P_g V &= P_{g0} V_0 \\ P_g &= P_{g0} \frac{V_0}{V} = P_{g0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \end{aligned} \quad (2.8)$$

La pression totale P_b dans la bulle est donc :

$$P_b = P_v + P_g = P_s(T_0) + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \quad (2.9)$$

Abordons maintenant la bulle sous un autre aspect. A l'équilibre, l'interface est immobile. La figure 2.2 représente la bulle après la détente.

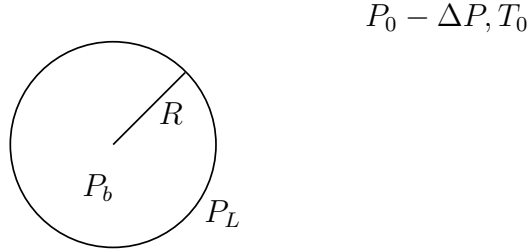


Fig. 2.2: Bulle après une détente ΔP . P_L est la pression du liquide depuis l'interface jusqu'à l'infini, tant que l'hypothèse quasi-statique est valable. Comparativement à l'état de la bulle avant détente, on a : $R > R_0$ et $P_b < P_{b0}$.

Selon la loi de Newton, appliquée au liquide, on a :

$$\sum \mathbf{F} = \mathbf{0} \quad (2.10)$$

Ceci exprime bien l'hypothèse faite sur l'absence de mouvement du fluide. Le seuil de Blake est la limite de validité de cette hypothèse. Cette absence de mouvement du fluide implique l'égalité entre pression à l'infini et pression à l'interface de la bulle :

$$P_b = (P_0 - \Delta P) + \frac{2\sigma}{R} \quad (2.11)$$

L'expression de P_b dans les équations (2.9) et (2.11) est équivalente :

$$\begin{aligned} P_s(T_0) + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 &= (P_0 - \Delta P) + \frac{2\sigma}{R} \\ P_0 - \Delta P &= \underbrace{P_s(T_0) + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^3}_{P_b} - \frac{2\sigma}{R} \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{P_L(R)} \end{aligned} \quad (2.12)$$

A ΔP donné, on peut calculer R en résolvant (2.12) :

$$R = f(\Delta P, R_0) \quad (2.13)$$

L'évolution de $P_L(R)$ est donnée par sa dérivée :

$$\frac{\partial P_L}{\partial R} = \frac{2\sigma}{R^2} - 3P_{g0}R_0^3 \frac{1}{R^4} \quad (2.14)$$

On voit donc que $P_L(R)$ passe par un minimum $R_{critique}$:

$$\begin{aligned}
 R_{critique} &= \left(\frac{3P_{g0}R_0^3}{2\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= R_0 \left(\frac{3P_{g0}R_0}{2\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= R_0 \left[3 \left(\frac{P_0 R_0}{2\sigma} + 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

En posant :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{P_0 R_0}{2\sigma} \tag{2.16}$$

On obtient pour le rayon critique :

$$R_{critique} = R_0 \left[3 \left(\alpha^{-1} + 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.17}$$

L'évolution de $P_L(R)$ est donnée par la figure 2.3, où l'on voit apparaître $R_{critique}$.

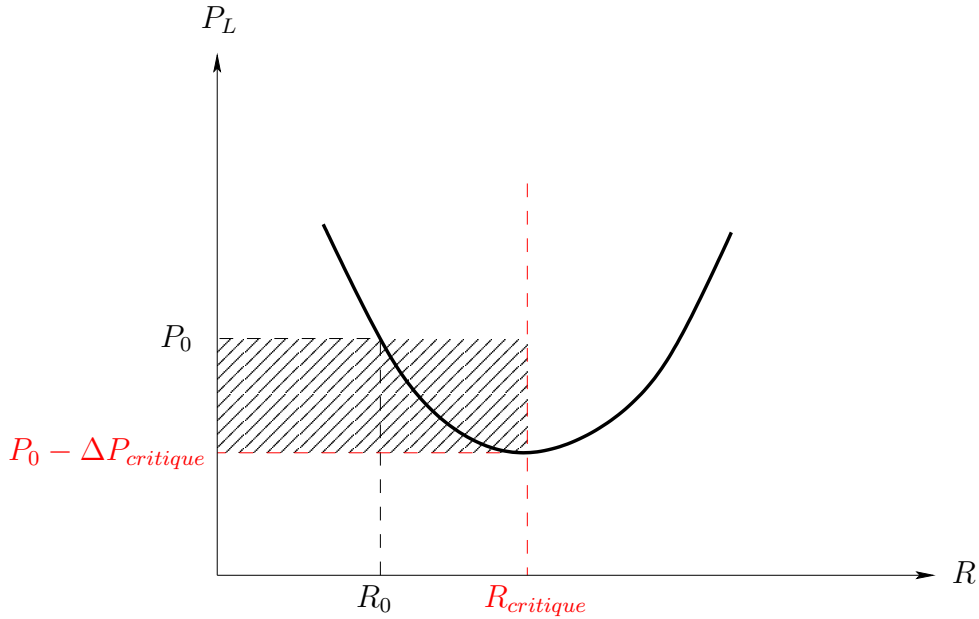


Fig. 2.3: Évolution du rayon d'une bulle soumise à une dépression ΔP dans l'hypothèse quasi-statique. La partie de droite n'est pas physiquement représentative puisqu'une détente entraînerait une diminution du rayon de la bulle.

Comme le montre la figure 2.3, l'équilibre (2.12) ne peut être vérifié que pour :

$$\begin{cases} R < R_{critique} \\ \Delta P < \Delta P_{critique} \end{cases} \tag{2.18}$$

En injectant l'expression du rayon critique (2.17) dans l'expression (2.12), on obtient [LOUISNARD & GOMEZ, 2003] le ΔP correspondant au $R_{critique}$:

$$\Delta P_{critique} = P_0 - P_S(T_0) + P_0 \left[\frac{4}{27} \frac{\alpha^3}{1 + \alpha} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

La partie à droite de $R_{critique}$ n'est pas physiquement représentative : une détente entraînerait une diminution du rayon de la bulle.

Pour $\Delta P > \Delta P_{critique}$, la condition d'équilibre (2.10) est impossible car la tension superficielle σ n'a plus la capacité de contrecarrer l'expansion de la bulle : on s'aperçoit, si l'on compare les pressions en R et en ∞ , qu'il y a existence d'un gradient de pression centripète :

$$\begin{cases} \text{en } r \rightarrow +\infty : P = P_0 - \Delta P \\ \text{en } r = R : P_L > P_0 - \Delta P \end{cases} \quad (2.20)$$

Ceci provoque alors un mouvement explosif de la bulle et du liquide environnant. Il n'y a plus équilibre mécanique et le mouvement du fluide est alors donné par la loi de Newton :

$$\sum \mathbf{F} = m\boldsymbol{\gamma} \quad (2.21)$$

Le seuil critique $\Delta P_{critique}$ ou ΔP_{max} au-delà duquel il y a explosion de la bulle est le **seuil de Blake**. C'est une frontière dans le plan (P, R_0) au delà de laquelle la cavitation devient « inertielle ». L'équilibre quasi-statique n'est plus possible car la tension superficielle ne limite plus l'expansion de la bulle. Celle-ci passe d'un mode d'oscillations radiales linéaires à un mode fortement non-linéaire.

Cette transition, contrôlée par la tension superficielle, s'applique également en dehors de toute considération quasi-statique, i.e aux dynamiques de bulles en oscillations. La suite des développements présentés ici faisant souvent appel à ce seuil de Blake, nous allons anticiper quelque peu. La transition, à pression acoustique P_a fixée ($\Delta P = -P_a \sin \omega t$), se fait pour un rayon de bulle de [HILGENFELDT *et al.*, 1998] :

$$R_0^{tr} = \frac{4}{9} \sqrt{3} \frac{\sigma}{P_a - P_0} \quad (2.22)$$

C'est une solution approchée de (2.19) pour un $\Delta P_{critique}$ donné, supérieur à P_0 .

Comme on peut le voir sur la figure 2.4, le passage de ce seuil induit un mode de réponse de la bulle tout autre. Le ratio d'expansion R_{max}/R_0 augmente nettement, et les oscillations deviennent fortement non-linéaires.

2.1.3 Mouvement en présence d'une pression oscillante.

Nous cherchons maintenant la réponse dynamique $R(t)$ de la bulle lorsqu'on lui impose une pression oscillante (une onde acoustique), comme schématisé figure 2.5. Ainsi, nous traitons dorénavant la bulle comme ayant une interface mobile.

A des fins de simplification, ajoutons aux hypothèses précédentes les suivantes :

- Fluide parfait.
- Symétrie sphérique.
- Liquide incompressible $\text{div } \mathbf{v} = 0$.

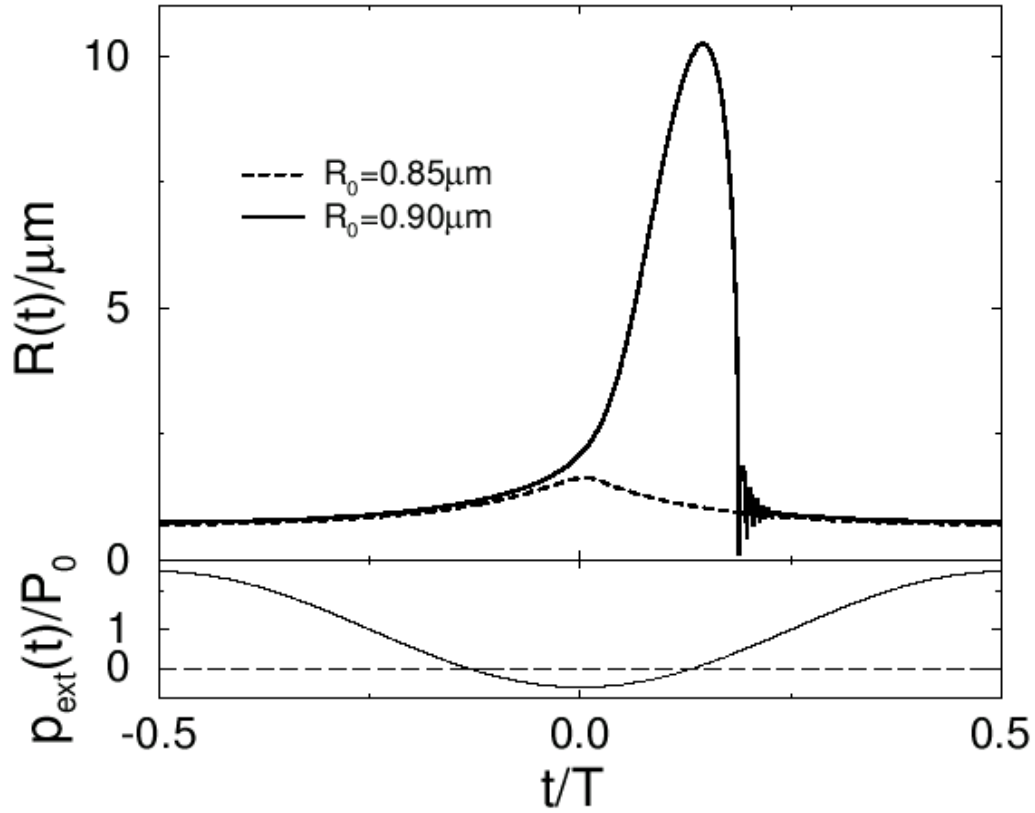


Fig. 2.4: Dynamiques de bulles de rayons d'équilibres très peu différents, mais chacune se positionnant d'un côté du seuil de Blake. On voit que la bulle la plus petite, où la tension superficielle empêche l'expansion, est dans un régime d'oscillations linéaires, de faible amplitude. En revanche, pour une bulle de rayon légèrement plus grand, la cavitation de type inertielle apparaît. La pression acoustique est ici $P_a = 1,5$ atm. En abscisse, on a une période adimensionnée par rapport à la fréquence du champ de pression sinusoïdale. D'après [HILGENFELDT *et al.*, 1998].

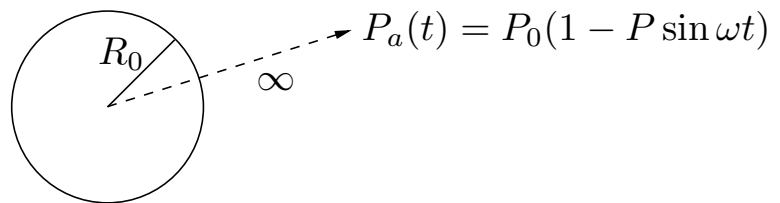


Fig. 2.5: Schématisation de la bulle soumise à une onde acoustique.

Dans de telles hypothèses, en coordonnées sphériques, la loi de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v(r)) = 0 \quad (2.23)$$

$$r^2 v(r) = K \quad (2.24)$$

Où K est une constante. On a donc :

$$v(r) = \frac{K}{r^2} \quad (2.25)$$

A l'interface, en $r = R(t)$, la vitesse du fluide $v(R)$ est égale à celle de l'interface \dot{R} , d'où :

$$v(R) = \frac{R^2 \dot{R}}{r^2} \quad (2.26)$$

Il nous faut maintenant écrire la **conservation de la quantité de mouvement**. La symétrie sphérique nous place dans un écoulement irrotationnel donc :

$$\text{rot } \mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (2.27)$$

$$\mathbf{v} = \text{grad } \varphi \quad (2.28)$$

L'écoulement étant supposé incompressible, on peut utiliser l'expression de **Bernouilli instationnaire** :

$$\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2} \rho v^2 + P = \text{constante} \quad (2.29)$$

Ceci est valable dans tout l'écoulement, donc à fortiori entre l'interface ($r = R$) et l'infini ($r = \infty$). De l'équation (2.26) on tire :

$$\varphi = -\frac{R^2 \dot{R}}{r} \quad (2.30)$$

En $r = R$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dt} (R^2 \dot{R}) \quad (2.31)$$

$$v = \dot{R} \quad (2.32)$$

$$P = P_b - \frac{2\sigma}{R} = P_L \quad (2.33)$$

En $r = \infty$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = v = 0 \quad (2.34)$$

$$P = P_\infty(t) \quad (2.35)$$

En injectant ces conditions aux limites dans l'équation (2.29), on obtient après calcul l'équation de Rayleigh :

$$\underbrace{\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right)}_{m\dot{\gamma}} = \underbrace{P_b - \frac{2\sigma}{R}}_{P_L} - P_\infty(t) \quad (2.36)$$

Afin de lever l'hypothèse fluide parfait, on peut montrer [PLESSET & PROSPERETTI, 1977] que la prise en compte de la viscosité revient à écrire la condition dynamique à la paroi telle que :

$$P_b = (P_0 - \Delta P) + \frac{2\sigma}{R} + 4\mu \frac{\dot{R}}{R} \quad (2.37)$$

Avec :

$$\mu \quad \text{Viscosité dynamique du liquide} \quad [\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$

On obtient alors l'équation de Rayleigh-Plesset (2.38), où l'on peut faire apparaître par ailleurs une correction prenant en compte la compressibilité du liquide :

$$\underbrace{\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right)}_{m\dot{\gamma}} = \underbrace{P_b - \frac{2\sigma}{R}}_{P_L} - P_\infty(t) - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} + \Theta \left(\frac{\dot{R}}{c_l} \right) \quad (2.38)$$

Avec :

$$c_l \quad \text{Vitesse du son dans le liquide} \quad [\text{m.s}^{-1}]$$

Pour fermer l'équation, il faut connaître la pression dans la bulle P_b . Cette pression peut raisonnablement être considérée comme uniforme dans la bulle [LIN *et al.*, 2002] et obéit à une équation d'état de van der Waals.

$$P_b = \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0^3 - h^3}{R(t)^3 - h^3} \right)^\gamma \quad (2.39)$$

Avec :

$$\begin{aligned} h & \quad \text{Rayon de coeur dur de van der Waals} & [\text{m}] \\ \gamma & \quad \text{Exposant « polytropique »} & [1] \end{aligned}$$

La pression dans la bulle P_b dépend fortement du transfert de chaleur à l'interface [PROSPERETTI *et al.*, 1988], et on peut extraire deux comportements limites :

- Le transfert de chaleur est rapide comparativement au mouvement de la bulle, et donc le gaz y est maintenu à la température du liquide. On peut alors retenir une évolution isotherme de P_b en fixant $\gamma = 1$.
- Le transfert de chaleur est lent comparativement au mouvement de la bulle, et la chaleur ne pourra alors pas s'échapper de la bulle. L'évolution retenue sera alors adiabatique, avec $\gamma = C_P/C_V$.

Le nombre adimensionnel distinguant ces deux régimes est le nombre de Peclet thermique [BRENNER *et al.*, 2002] :

$$Pe_T = \frac{|\dot{R}|R}{\chi_g} \quad (2.40)$$

Avec :

$$\begin{array}{ll} Pe_T & \text{Nombre de Peclet thermique} \\ \chi_g & \text{Diffusivité thermique du gaz} \end{array} \quad \begin{array}{l} [1] \\ [m^2.s^{-1}] \end{array}$$

Cet aspect a été intégré pour l'obtention de modèles de dynamique de bulle améliorés [STOREY & SZERI, 2001; TOEGEL *et al.*, 2000].

2.1.4 Complexité des dynamiques de bulle.

L'équation de Rayleigh-Plesset (2.38) étant fortement non-linéaire, la bulle présente des possibilités très variées de réponse dynamique à un champ de pression, et est sujette à une grande sensibilité aux conditions initiales. La résolution analytique exacte de cette équation n'est pas possible.

Historiquement, les premières études menées [MINNAERT, 1933] sur la réponse de la bulle à une onde acoustique se sont intéressées au cas d'oscillations linéaires, de faible amplitude. La linéarisation des équations peut se faire à l'aide de :

$$p_0(t) = P_0 (1 + \epsilon \cos \omega t) \quad (2.41)$$

$$R = R_0 (1 + \epsilon x(t)) \quad (2.42)$$

Cette linéarisation, appliquée à l'équation de Rayleigh-Plesset (2.38), donne une équation des oscillations radiales de la bulle de type oscillateur harmonique forcé. Le facteur d'amortissement est la somme de deux contributions : la viscosité du liquide d'une part, et sa compressibilité d'autre part. L'amplitude des oscillations est maximale pour la fréquence de résonance f_{res} . On définit le « rayon de résonance » R_{res} comme le rayon d'équilibre d'une bulle dont la fréquence de résonance serait celle de l'excitation acoustique.

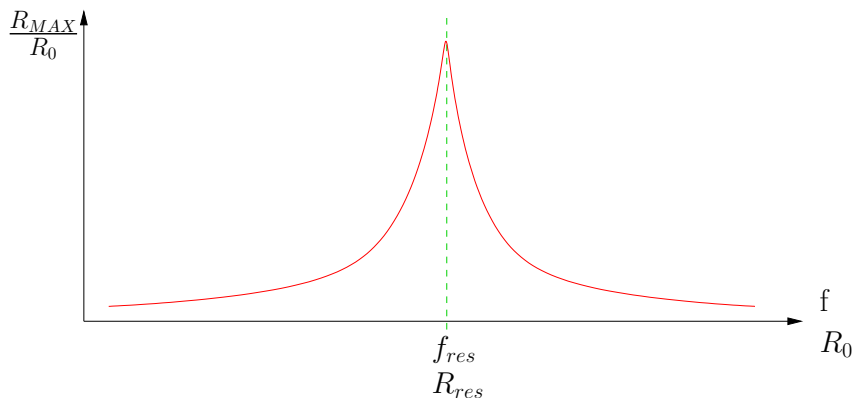


Fig. 2.6: Amplitude d'oscillation radiale d'une bulle dans le cadre d'oscillations linéaires, de faible amplitude.

Si cela suffit à décrire le comportement de bulles, il en va tout autrement concernant des oscillations de plus forte amplitude. En effet, des simulations numériques

[LAUTERBORN *et al.*, 1999] ont mis en avant la multiplicité des résonances non-linéaires, révélant la complexité du comportement d'une bulle soumise à un champ acoustique. Les figures 2.7 et 2.8 sont extraites de ces travaux, où R_n représente le rayon ambiant.

La figure 2.7 représente les amplitudes d'oscillation de bulles de rayons compris entre 10 et 500 μm , et ce pour différentes pressions de champ acoustique. En augmentant cette pression (jusqu'à 70 kPa sur la figure), on voit apparaître de multiples résonances : les fractions n/m qui leur sont associées expriment le fait que n cycles de bulles se produisent durant m cycles de l'onde acoustique. L'amplitude d'oscillation maximale est constatée pour une bulle d'environ 140 μm . L'augmentation de l'amplitude de l'excitation s'accompagne donc de l'augmentation du caractère non-linéaire de l'oscillation de la bulle.

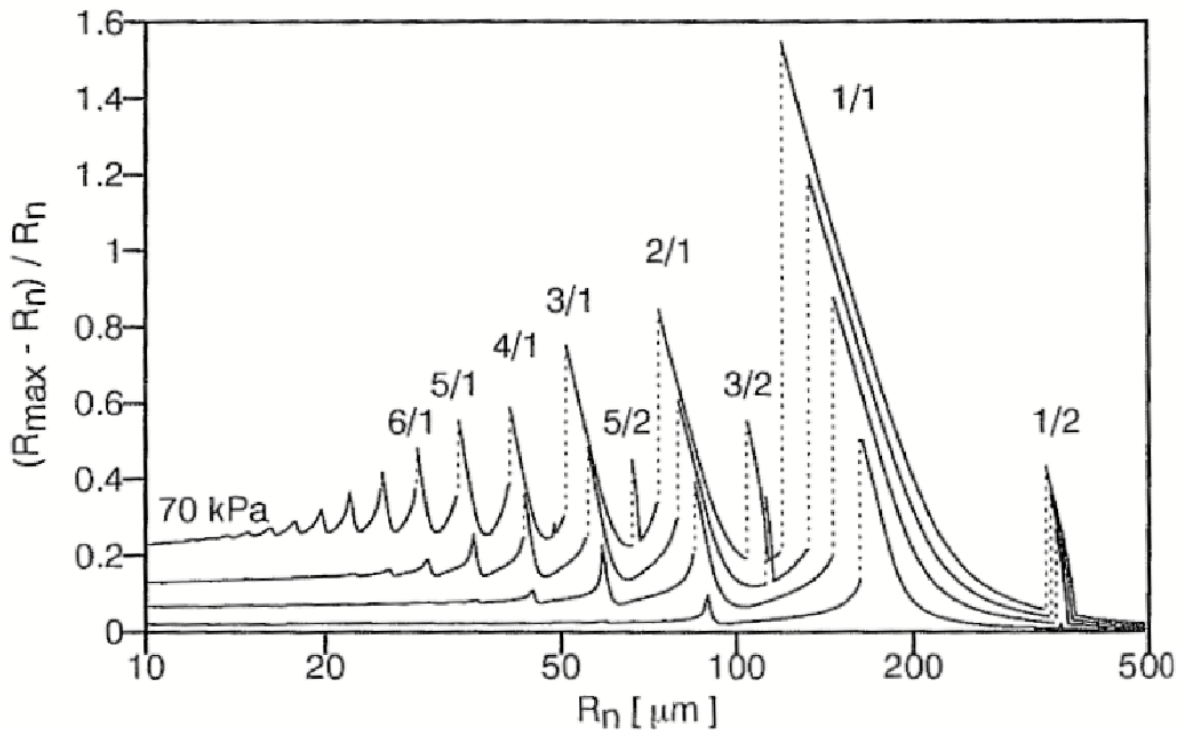


Fig. 2.7: Courbes de résonance pour des bulles de rayon compris entre 10 et 500 μm , à une fréquence de 20 kHz. Les amplitudes d'excitation représentées sont, de bas en haut, 10, 30, 50 et 70 kPa. D'après [LAUTERBORN *et al.*, 1999].

La figure 2.8 représente l'effet d'un champ acoustique de plus forte amplitude (130 kPa) pour des bulles de rayon compris entre 0 et 100 μm , où la figure 2.7 apparaît également, facilitant la comparaison. Tout d'abord, on constate l'apparition de régimes d'oscillation chaotiques : dans ces régions, la bulle ne présente aucun régime périodique d'oscillation. Mais l'apport majeur de cette figure est la mise en évidence d'une résonance géante pour des bulles de l'ordre de 5 μm : c'est la résonance liée au franchissement du seuil de Blake, celle où prend place le phénomène de sonoluminescence (voir section 2.3). En ce lieu, les amplitudes d'oscillations sont extrêmes car la tension superficielle ne parvient plus à contrecarrer la phase d'expansion de la bulle, comme c'était le cas pour une pression de 70 kPa.

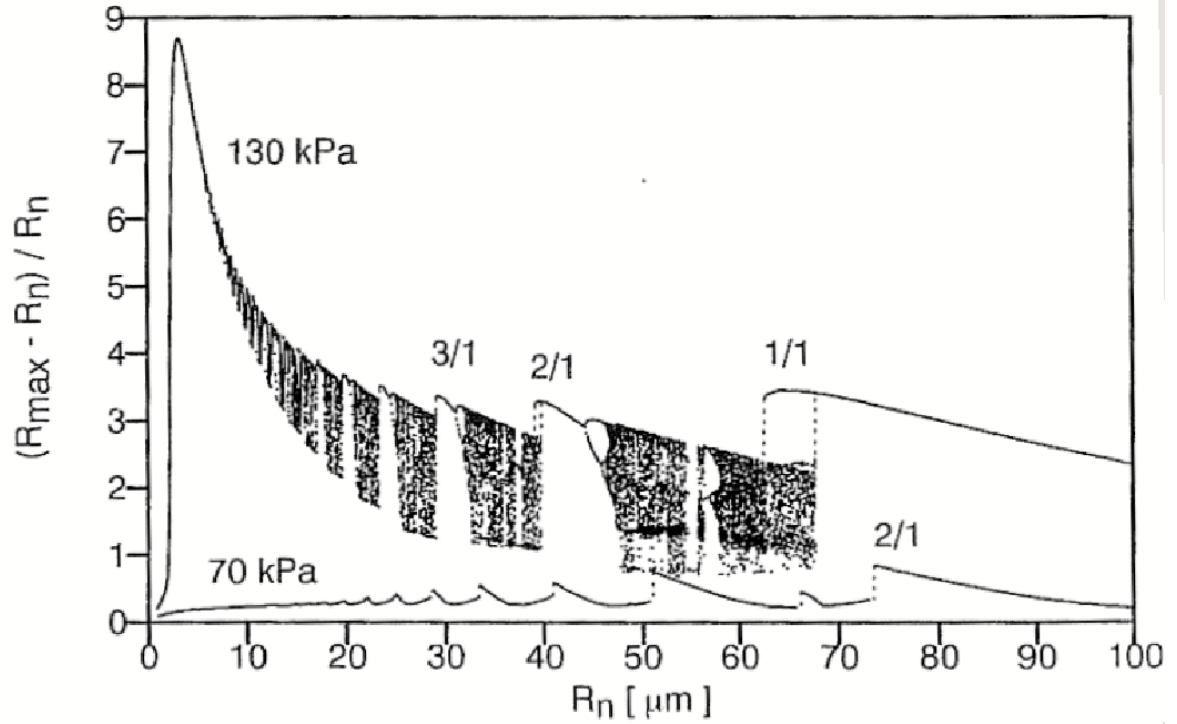


Fig. 2.8: Réponse de bulles de rayon compris entre 0 et 100 μm , pour une excitation de fréquence 20 kHz et d'amplitude 130 kPa. D'après [LAUTERBORN *et al.*, 1999].

Les figures 2.9 et 2.10 se focalisent sur ce domaine (R_0, P_A) . On voit sur la figure 2.9 l'évolution des oscillations radiales d'une bulle pour des pressions acoustiques croissantes. Si pour $P_a = 1,1$ atm les oscillations peuvent être approximées par l'hypothèse quasi-statique, ce n'est plus le cas pour des P_a supérieures : les non-linéarités apparaissent du fait du franchissement du seuil de Blake, menant à de grandes amplitudes d'oscillation, fortement non-linéaires. La figure 2.10, bien que traitant d'une bulle de rayon ambiant différent, montre le même comportement.

2.2 La diffusion rectifiée.

Ayant mis en avant les aspects dynamiques d'une bulle de cavitation, ce chapitre s'intéresse à la diffusion de gaz à travers la paroi de la bulle, levant ainsi l'hypothèse d'interface imperméable.

2.2.1 Diffusion de gaz à une interface liquide / gaz.

2.2.1.1 La loi de Fick.

La loi de Fick exprime la diffusion d'une espèce dans une autre sous la forme suivante :

$$\varphi_A = -D_{AB}C \text{ grad } x_A \quad (2.43)$$

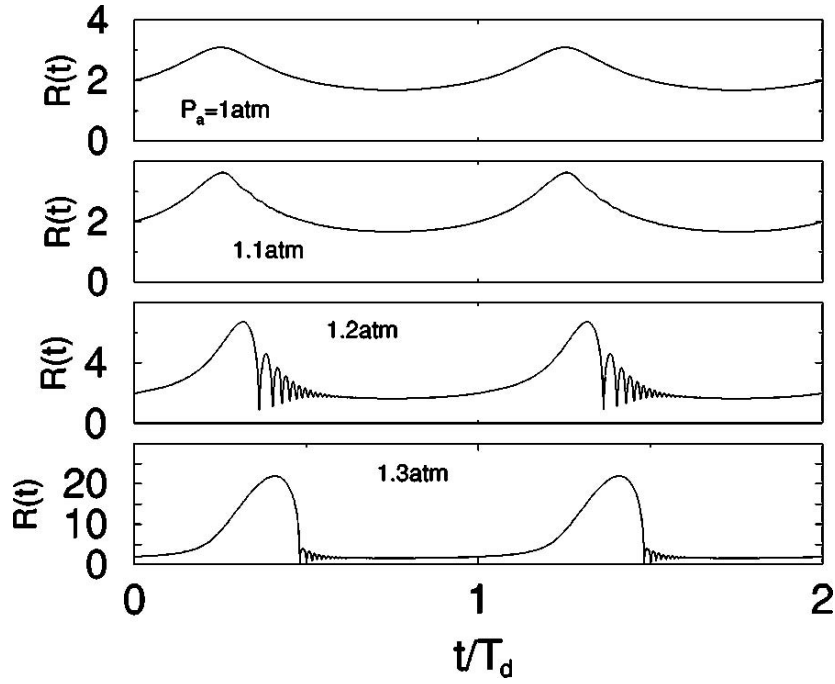


Fig. 2.9: Solutions de l'équation de Rayleigh-Plesset (2.38) à différentes pressions acoustiques pour un rayon ambiant de la bulle R_0 de $2 \mu\text{m}$, à une fréquence f de 26,5 kHz. D'après [BRENNER *et al.*, 2002].

Avec :

φ_A	Densité de flux de l'espèce A	$[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$
D_{AB}	Coefficient de diffusion de A dans B	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
C	Concentration totale ($C = C_A + C_B$)	$[\text{mol.m}^{-3}]$
x_A	Fraction molaire de A	$[1]$

Dans le cadre de la SL, on posera :

- A un gaz, incondensable ($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{Ar}$),
- B un liquide (H_2O).

Dans ce cas, on a $x_A \ll 1$. D'où :

$$\begin{aligned} C &= C_A + C_B \approx C_B = \text{constante} \\ \varphi_A &= -D_{AB} \text{grad } C_A \end{aligned} \quad (2.44)$$

2.2.1.2 La loi de Henry.

La loi de Henry exprime, pour un gaz à pression P_A , sa concentration dans le liquide à l'équilibre (voir la figure 2.11).

$$C_A = \frac{P_A}{k_{A/B}} \quad (2.45)$$

Avec :

$k_{A/B}$	Constante de Henry pour le couple A/B	$[\text{Pa.mol}^{-1}.\text{m}^3]$
-----------	---	-----------------------------------

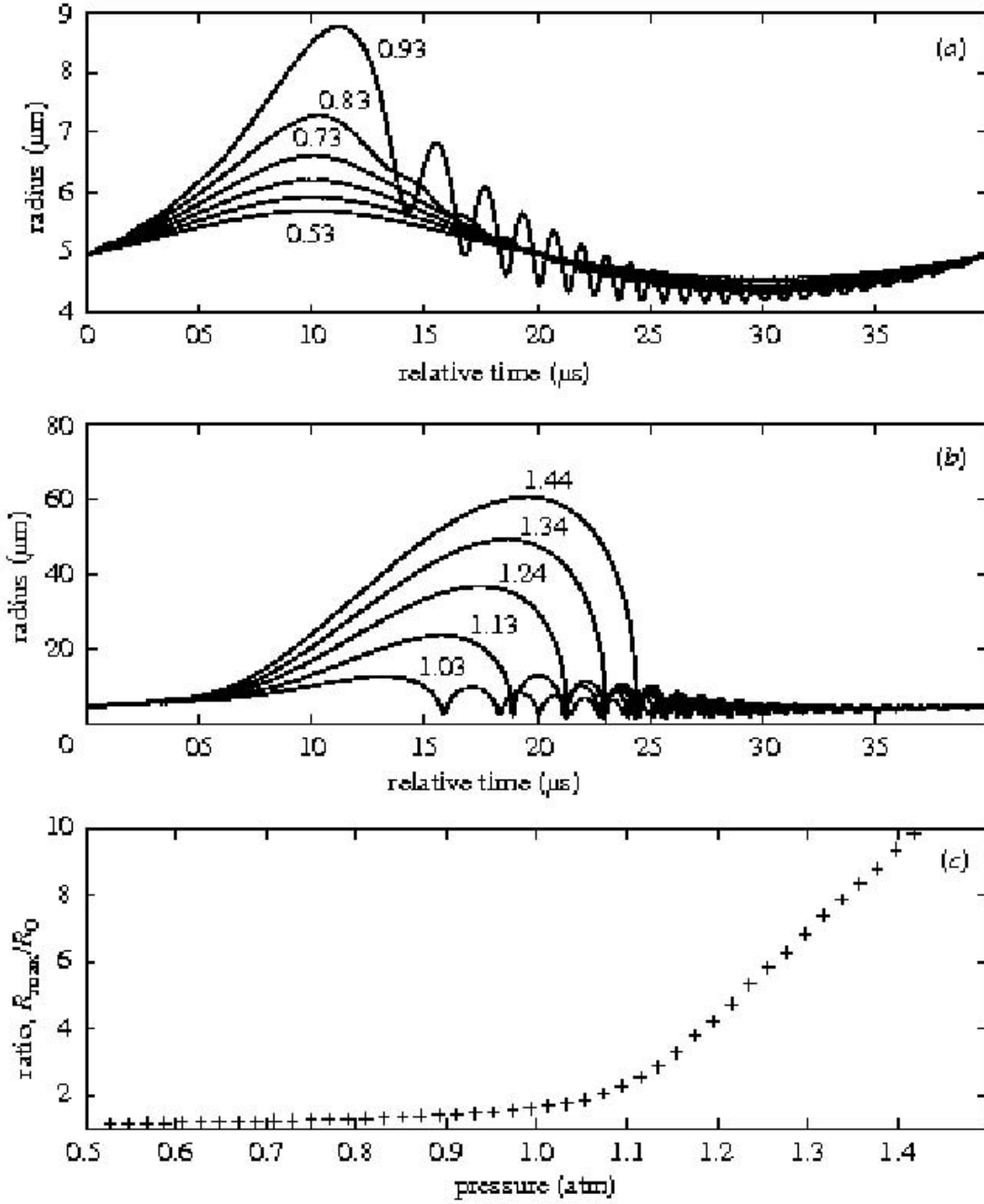


Fig. 2.10: Solutions de l'équation de Rayleigh-Plesset (2.38) à différentes pressions acoustiques pour un rayon ambiant de la bulle R_0 de 5 μm , à une fréquence f de 25 kHz. Comme on le voit sur le graphique du bas, l'augmentation du taux d'expansion va de pair avec des dynamiques de plus en plus non-linéaires. D'après [MATULA, 1999].

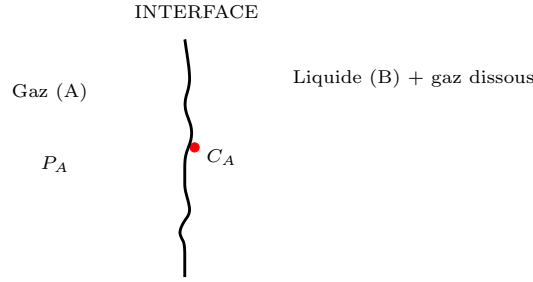


Fig. 2.11: Loi de Henry. Le gaz va diffuser à travers l'interface, et se retrouver sous forme dissoute au sein du liquide.

2.2.2 Dissolution naturelle d'une bulle au repos.

Prenons une bulle, dans un liquide en équilibre avec son atmosphère, comme schématisé figure 2.12. Par la loi de Henry, on a accès d'une part à la concentration de gaz dissous dans le liquide, C_∞ , d'autre part à la concentration au niveau de l'interface bulle / liquide, $C_{r=R_0}$.

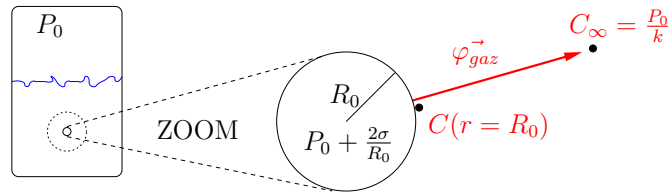


Fig. 2.12: Établissement d'un flux de gaz dû à un gradient de concentration entre l'interface de bulle et l'infini.

En appliquant la loi de Henry en $r = R_0$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 C_{r=R_0} &= \frac{P_0 + 2\sigma/R_0}{k} \\
 &= C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma}{P_0 R_0} \right) \\
 C_{r=R_0} &> C_\infty
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

Il y a donc un gradient de concentration en gaz dissous entre l'interface bulle / liquide et l'infini. Son évolution est schématisée par le graphique 2.13. D'après la loi de Fick (2.43), il s'établit alors un flux de gaz allant des plus fortes concentrations, ici l'interface de la bulle, vers les plus faibles, l'infini. Ceci constitue un problème de diffusion classiquement traité dans le cadre de la cavitation [ELLER & FLYNN, 1965].

Ainsi, la bulle va se dissoudre sous l'effet de ce flux, et le graphique 2.14 montre l'évolution du rayon de la bulle au cours du temps.

Pourtant, un aspect commun de l'expérimentation quotidienne mène à une toute autre conclusion. Les bulles dans les sodas, eaux pétillantes, champagne, ... ne se dissolvent pas comme nous venons de le montrer, mais au contraire reçoivent du gaz de la part du liquide. Si l'on se réfère à ce que nous venons de voir, pour que le transfert de gaz ait lieu du liquide vers la bulle, il faut un gradient de concentration tel que le

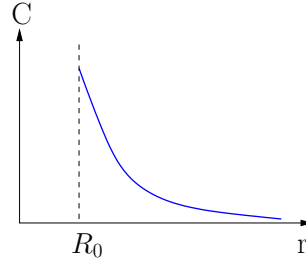


Fig. 2.13: Évolution de la concentration en gaz dissous au sein du liquide, l'interface bulle / liquide étant en R_0 , en fonction de r , distance au centre de la bulle.

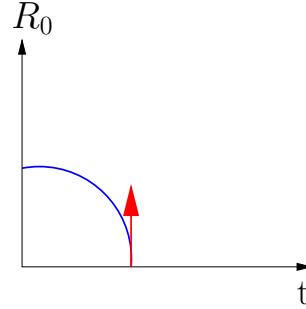


Fig. 2.14: Évolution du rayon de la bulle au cours du temps. C'est le gradient de concentration qui provoque cette dissolution.

flux de gaz soit orienté en direction de la bulle, c'est à dire $C_{r=R_0} < C_\infty$. Pour obtenir ce flux, il faut en fait que le liquide ne soit pas à l'équilibre avec son atmosphère environnante. Comme schématisé sur la figure 2.15, le liquide a d'abord été saturé en gaz à une pression supérieure à l'atmosphère. Puis, lors de l'ouverture de la bouteille, pour se mettre à l'équilibre, le liquide va devoir « relarguer » du gaz : il va le faire via la croissance de nombreuses bulles. La condition d'existence de ce flux de gaz centripète s'écrit (2.47).

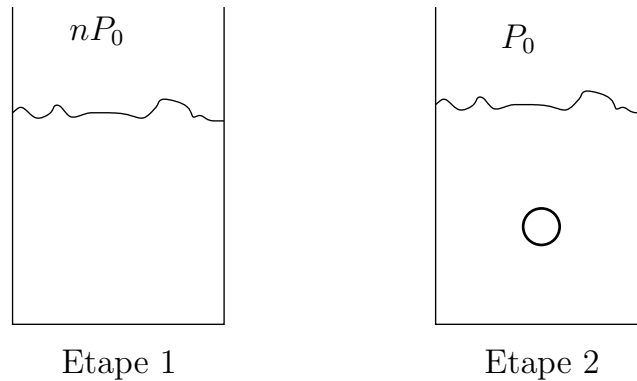


Fig. 2.15: A l'étape 1, on dissout du gaz sous une pression de nP_0 , avec $n > 1$. A l'étape 2, on place le liquide sous une atmosphère P_0 . Un peu comme une bouteille de champagne : on y dissout le gaz sous pression, et quand on ouvre la bouteille, le liquide est remis à la pression atmosphérique, des bulles naissent et croissent jusqu'à atteindre la surface.

$$\underbrace{\frac{nP_0}{k}}_{C_\infty} > \underbrace{\frac{P_0 + \frac{2\sigma}{R_0}}{k}}_{C_{r=R_0}} \quad (2.47)$$

$$R_0 > \frac{2\sigma}{(n-1)P_0} = R_{0\text{critique}}$$

L'équation 2.47 nous amène à la constatation suivante : il existe un rayon critique de départ, au dessus duquel la bulle grossit au lieu de se dissoudre. Si la bulle se forme à un rayon inférieur, elle se dissout, sous l'influence de la tension de Laplace ($2\sigma/R$).

2.2.3 Cas de la cavitation.

Nous venons de voir qu'à saturation, une bulle se dissout naturellement du fait de la naissance d'un flux de gaz vers l'infini. Or, dans le cas de la cavitation, les oscillations de la bulle peuvent inverser ce flux et ainsi faire grossir les bulles. Il s'agit du phénomène de diffusion rectifiée, qui est le résultat de la combinaison de deux effets : l'effet de surface et l'effet de couche.

2.2.3.1 Effet de surface.

La figure 2.16 rend compte de cet effet de surface. Cet effet se décompose comme suit :

Détente : la pression dans la bulle est faible. De fait, la loi de Henry implique alors une concentration faible au niveau de l'interface. La concentration à l'infini est alors supérieure à celle-ci, et un flux de gaz centripète prend place.

Compression : la pression dans la bulle est forte, et le flux de gaz est ainsi centrifuge.

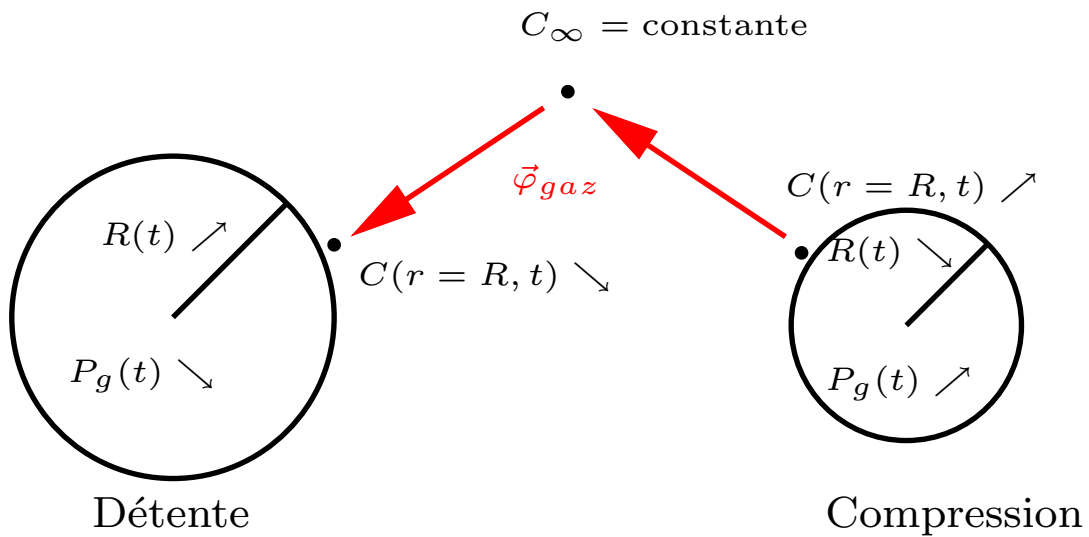


Fig. 2.16: Illustration de l'effet de l'onde de pression sur le sens de $\vec{\varphi}$: densité de flux de gaz, proportionnelle à la surface d'échange.

La bulle étant sphérique, sa surface d'échange est :

$$S_{\text{échange}} = S_{\text{bulle}} = 4\pi R^2 \quad (2.48)$$

Or si on compare les deux phases, la surface d'échange est plus grande lors de la détente. On en déduit qu'il rentre un peu plus de gaz qu'il n'en sort sur un cycle. **La bulle grossit en moyenne.**

2.2.3.2 Effet de couche.

Examinons l'évolution de la bulle, voir figure 2.17, et de son environnement proche au cours d'une seule oscillation de pression. Prenons comme limites de cette oscillation la fin de la détente et la fin de la compression.

Restreignons un peu son environnement : on ne considère que la couche limite de diffusion. Celle-ci, au cours d'une oscillation, va « suivre la bulle », c'est à dire que le volume de cette couche sera constant. En effet, à l'échelle de temps d'une seule oscillation, la diffusion est négligeable (tout du moins elle n'influence que la zone proche de l'interface bulle / liquide), c'est le transport par convection qui domine le système. La concentration à la limite de la couche de diffusion C_∞ reste donc constante. La bulle ayant une taille radicalement différente entre la fin de la détente et la fin de la compression, c'est l'épaisseur Δr de ce volume de couche limite qui variera.

Nous avons donc vu qu'à la limite extérieure de la couche limite, la concentration ne variait pas. Il en est tout autrement de la concentration à l'interface bulle / liquide :

En fin de détente : La bulle est au plus fort de son volume. Le gaz la constituant est à faible pression. Durant cette détente, un flux de gaz centripète a fait passer du gaz du liquide dans la bulle, ainsi le liquide proche de la bulle c'est appauvri en gaz dissous d'une valeur ΔC . La concentration à l'interface bulle / liquide est donc $C_\infty - \Delta C$.

En fin de compression : La bulle atteint son volume minimal. Le gaz la constituant est à forte pression, et le flux de gaz établi durant la compression est centrifuge : la concentration à l'interface bulle / liquide est $C_\infty + \Delta C$. Notons que ce ΔC n'est pas forcément identique à celui en fin de détente, c'est juste une variation qualitative.

On constate donc la différence suivante : le flux de gaz étant proportionnel à $\partial C / \partial r$, donc à $\Delta C / \Delta r$, il est plus grand au cours de la détente, phase durant laquelle le flux de gaz est centripète. Au cours d'une oscillation, il rentrera donc plus de gaz qu'il n'en sort ! Cet effet de couche va dans le même sens que l'effet de surface. Précisons que cette analyse est faite pour une oscillation linéaire, mais que le même type de comportement se retrouve en régime d'oscillations non-linéaires. De plus, la bulle n'effectuant pas qu'une seule oscillation, il convient de faire remarquer que, au cours de plusieurs oscillations, l'effet de couche se fait ressentir sur la moyenne des flux de gaz. La généralisation de cet effet au cas de plusieurs oscillations non-linéaires est la suivante : **Au cours des oscillations, il entre en moyenne plus de gaz dans la bulle qu'il n'en sort, donc la bulle grossit en moyenne !**

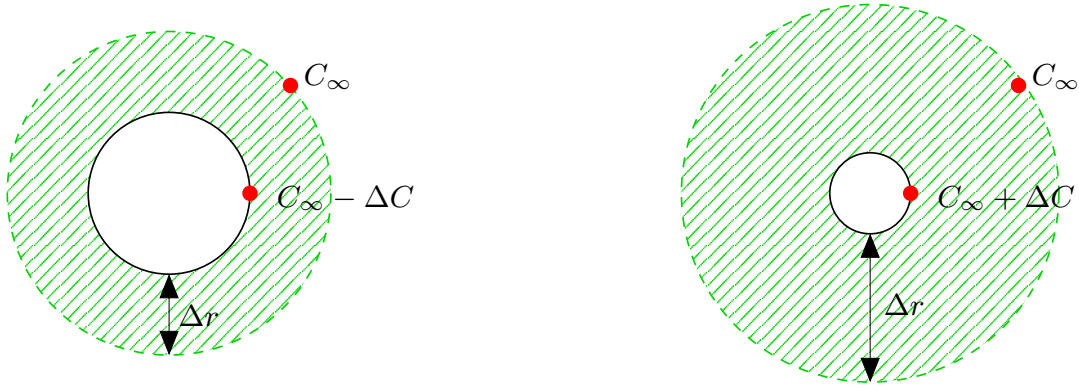


Fig. 2.17: Illustration de l'effet de couche. La zone hachurée autour de la bulle représente la couche de diffusion (dont le volume reste constant), pour le cas où la bulle est petite, à droite, et grande, à gauche. ΔC et Δr sont différents d'un cas à l'autre.

2.2.3.3 Calcul du seuil du phénomène de diffusion rectifiée.

Cette partie couple l'équation de la dynamique de bulle à la diffusion de gaz. Ainsi, on résout l'équation de la dynamique pour obtenir $R(t)$, que l'on injecte ensuite dans l'équation de diffusion du gaz dans le liquide :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = D \nabla^2 c \quad (2.49)$$

Sous l'hypothèse incompressible, en coordonnées sphériques, on a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{R^2 \dot{R}}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2.50)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$c(\infty, t) = c_\infty \quad (2.51)$$

$$c(R(t), t) = k^{-1} p_g(t) \quad (2.52)$$

Le gain / perte en masse de gaz de la bulle peut s'écrire :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2(t) D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} \quad (2.53)$$

Plusieurs raisons s'opposent à la résolution aisée de ce problème :

- La condition à la paroi 2.52, fixée par la loi de Henry, est une condition limite mobile.
- Les équations de Rayleigh et celle de diffusion sont fortement non-linéaires.

Ce problème a été partiellement résolu par [HSIEH & PLESSET, 1961; ELLER & FLYNN, 1965], et plus récemment par [FYRILLAS & SZERI, 1994], de façon approchée, pour des nombres de Peclet massique $Pe_M \gg 1$. Leur approche permet d'une part d'exprimer le problème en utilisant des variables Lagrangiennes, et donc de s'affranchir d'une condition limite mobile, et d'autre part de simplifier les équations de diffusion en

exprimant le champ diffusif comme une somme de deux termes. En effet, la variation de concentration en gaz dissous à la paroi de la bulle s'effectue à une échelle de temps égale à la période d'oscillation T , tandis que la diffusion rectifiée possède une échelle de temps beaucoup plus grande, de l'ordre de $Pe_M * T$. Ces constantes de temps très différentes permettent d'utiliser une méthode de « splitting ». Ainsi, le champ de concentration a été scindé en deux parties et s'exprime comme la somme de deux termes :

$$c(r, t) = c_{osc}(r, t) + c_{smo}(r, t) \quad (2.54)$$

Avec :

c_{osc}	Partie oscillatoire du champ de concentration	$\begin{bmatrix} 1 \\ \end{bmatrix}$
c_{smo}	Partie moyennée du champ de concentration	$\begin{bmatrix} 1 \\ \end{bmatrix}$

La figure 2.18 ne reflète pas cette décomposition temporelle en terme de concentrations, mais en terme de rayon de bulle, et ainsi peut illustrer le propos.

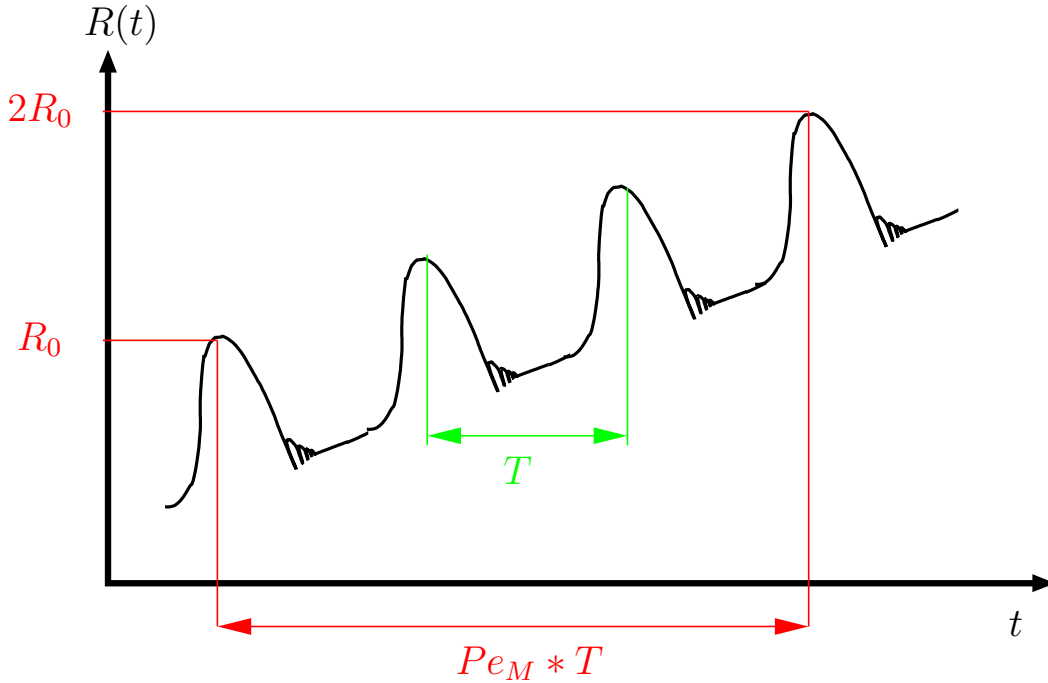


Fig. 2.18: Évolution schématique du rayon de la bulle en fonction du temps. On peut y voir les deux échelles de temps caractéristiques du problème, T et $Pe_M * T$.

En définissant la moyenne temporelle pondérée de $P_g(t)$ notée $\langle P_g(t) \rangle_4$:

$$\langle P_g(t) \rangle_4 = \frac{\int_0^T P_g(t) R^4(t) dt}{\int_0^T R^4(t) dt} \quad (2.55)$$

Où T est la période acoustique du cycle d'une bulle.

C'est ici que s'effectue le couplage entre dynamique et diffusion, et $R(t)$ ne sert qu'à calculer $\langle P_g(t) \rangle_4$. On peut alors exprimer la concentration en gaz dissous à l'interface (voir figure 2.19) par la loi de Henry :

$$\langle c(R(t), t) \rangle = \frac{\langle P_g(t) \rangle_4}{k} \quad (2.56)$$

$$= \left\langle \frac{P_g}{P_{g0}} \right\rangle_4 \frac{P_{g0}}{P_0} \frac{P_0}{k} \quad (2.57)$$

$$= \underbrace{\left\langle \frac{P_g}{P_{g0}} \right\rangle_4}_A \underbrace{\left(1 + \frac{2\sigma}{R_0 P_0} \right)}_B \frac{P_0}{k} \quad (2.58)$$

Et, selon la loi de Henry, $P_0/k = C_\infty/n$, avec $n = 1$ si le liquide est à saturation en air, et $n < 1$ si il est dégazé.

L'équation (2.58) reflète la compétition entre les termes dynamiques A et le terme de tension superficielle B. Et on sait que le terme A est de l'ordre de $\langle R_0/R \rangle^3$. Ainsi, si nous avons une bulle oscillant faiblement, le terme B aura l'avantage et la bulle se dissoudra sous les effets de sa tension superficielle. En revanche, en augmentant le champ acoustique, on favorisera le terme A par des oscillations de rayon de plus grande amplitude, et le phénomène de diffusion rectifiée deviendra prépondérant. La bulle pourra alors croître en moyenne au lieu de se dissoudre.

• C_∞

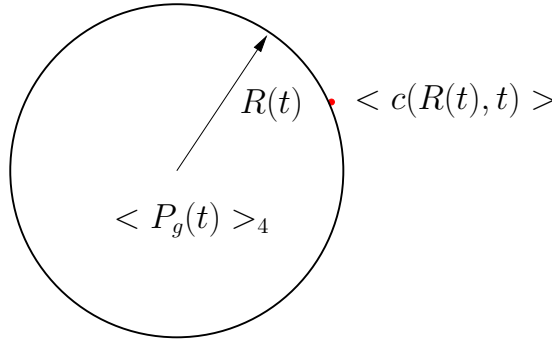


Fig. 2.19: Bulle de cavitation. On a moyenné la valeur de la pression interne au cours d'une oscillation selon l'équation (2.55). La concentration en gaz dissous à l'interface est donnée par l'équation (2.58).

On peut obtenir la valeur de la concentration moyenne de gaz dissous à l'interface de la bulle en calculant la dynamique de bulle séparément, puis en l'injectant dans (2.58) pour obtenir $\langle c(R(t), t) \rangle$. C'est ce que montre la figure 2.20, tirée de [AKHATOV *et al.*, 1997a]. On y voit, en haut, les amplitudes d'oscillations de bulles en fonction de leur rayon d'équilibre, et en bas la concentration en gaz dissous à l'interface, ce pour différentes pressions acoustiques. Pour de faibles valeurs de la pression acoustique, la concentration $\langle c \rangle$ décroît de façon monotone en fonction du rayon d'équilibre de la bulle. En revanche, pour les plus grandes pressions acoustiques, il apparaît un minimum (point M sur la figure 2.20). Une bulle située au dessus de la courbe croît, en dessous elle se dissout.

Le flux de gaz qui déterminera la croissance ou la dissolution de la bulle est directement lié à la différence entre la concentration à la paroi de la bulle $\langle c(R(t), t) \rangle$ et

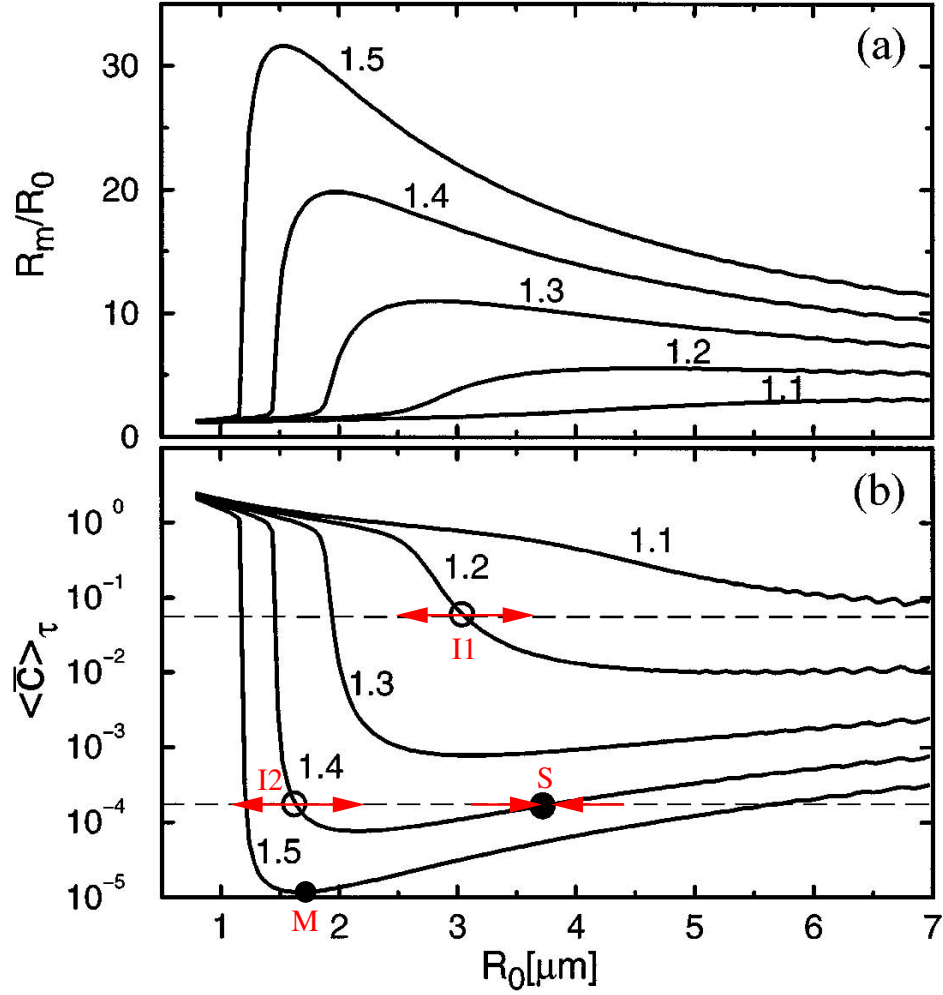


Fig. 2.20: Courbes d'équilibre diffusif (en bas) et taux d'expansion correspondants (en haut) pour différentes pressions acoustiques. Sur la courbe correspondante à $P_a=1,2$ bar, on ne voit que l'équilibre instable. En augmentant la pression acoustique, et ainsi le taux d'expansion, on voit apparaître un point d'équilibre stable. Une bulle placée au dessus de la courbe va croître, tandis qu'au dessous elle va se dissoudre. Les flèches représentent cette tendance autour des points d'équilibre. D'après [AKHATOV *et al.*, 1997a].

la concentration à l'infini c_∞ (voir équation (2.58)). La figure 2.20 met en avant deux types de comportements :

- c_∞ **est grand** : il n'existe qu'un point d'équilibre où la bulle ni ne croît ni ne se dissout, mais cet équilibre est instable (point I1 sur la figure 2.20). Ce cas est représenté sur la figure 2.20 par la droite horizontale, représentant $c_\infty = 8.10^{-2}$, qui coupe une seule fois la courbe $< c(R(t), t) >$ pour $P_a = 1,2$ bar. Une petite variation du rayon de la bulle la fait verser soit dans la zone de dissolution, sous la courbe, soit dans la zone de croissance, au dessus de la courbe. Les flèches représentent cette tendance.
- c_∞ **est petit** : un deuxième point d'équilibre apparaît (point I2 sur la figure 2.20). C'est l'intersection de la droite horizontale (la plus basse des deux où $c_\infty = 2.10^{-4}$) avec la courbe représentative de $< c(R(t), t) >$ pour $P_a = 1,4$ bar. L'équilibre instable existe toujours, en revanche le nouvel équilibre, représenté par un cercle noir plein (noté S), est stable. En effet, une bulle située au dessus de la courbe croîtrait jusqu'à atteindre l'équilibre diffusif, et une bulle située en dessous se dissoudrait jusqu'à atteindre ce même point.

A ce point d'équilibre (S), la bulle peut donc osciller « indéfiniment », puisqu'elle est en équilibre diffusif avec le liquide qui l'entoure. Outre la condition en concentration à l'infini c_∞ , il est clair qu'il y a également une limite basse à la pression acoustique P_a pour pouvoir obtenir une bulle diffusionnellement stable. C'est ce que met en avant la figure 2.21, tirée de [AKHATOV *et al.*, 1997a]. Pour de faibles valeurs de P_a , toute bulle se dissout (zone sombre notée « d ». En revanche, au delà d'une pression acoustique critique P_a^c , il y a apparition d'un point de stabilité. Toute bulle se trouvant dans la zone de croissance, notée « g », rejoindra la branche stable où l'équilibre diffusif est atteint. Par ailleurs, il est à noter qu'on ne pourra pas indéfiniment augmenter P_a car des instabilités de surfaces apparaîtront, menant à la fragmentation de la bulle.

2.3 La SL : un phénomène largement étudié.

2.3.1 La sonoluminescence : SL.

Dans les années 1920, l'intérêt suscité par la cavitation a été l'occasion de nombreuses études, mais c'est surtout l'aspect « mécanique » qui était sous le feu des scientifiques. A partir des années 1930, des chimistes se sont intéressés à ce phénomène : l'application d'un fort champ acoustique a un effet catalytique sur les réactions menées en milieux liquide. De plus, des réactions inusuelles prennent place. Cela a été l'occasion de multiplier les points de vue sur la cavitation.

Historiquement, la sonoluminescence a été découverte en 1933 / 1934. Les expériences menées [MARINESCO & TRILLIAT, 1933; FRENZEL & SCHULTES, 1934] consistaient à immerger une plaque photo dans un bain liquide insonifié. Ils ont alors constaté l'apparition de zones exposées, consécutives d'une émission de lumière. Mais cette émission, de très faible intensité, a d'abord été interprétée comme émanant directement du champ ultrasons. La localisation des zones exposées a été déterminée par [PAOUNOFF, 1947] : c'est le lieu des maximums de pression de l'onde acoustique. Durant les années qui ont suivies, il est devenu clair que l'émission de lumière n'était pas le fait du champ

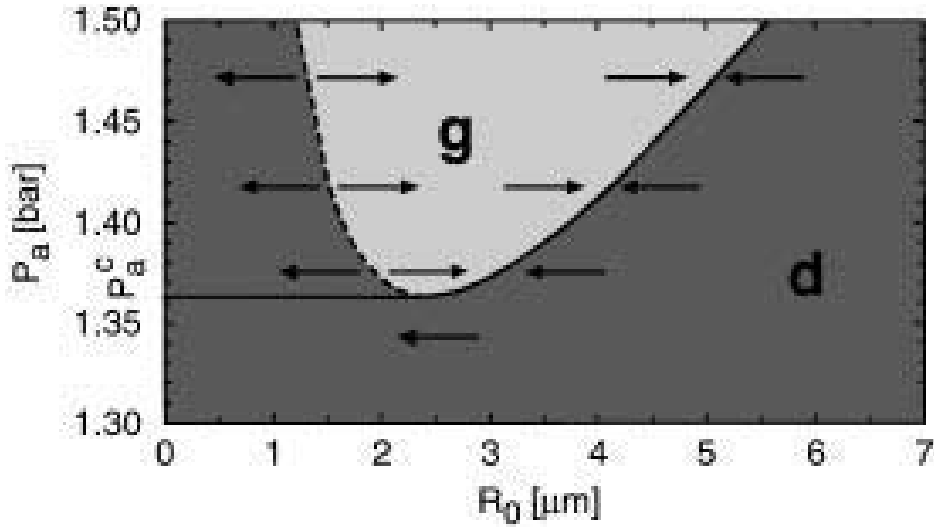


Fig. 2.21: Pression acoustique minimale à imposer à une bulle pour atteindre l'équilibre diffusif. On voit la zone de dissolution de la bulle, notée « d », en dessous de la courbe, et la zone de croissance, notée « g ». Les flèches représentent le comportement des bulles dans chacune de ces zones, mettant en avant les courbes d'équilibre métastable et stable. D'après [AKHATOV *et al.*, 1997a].

acoustique mais celui du nuage de bulles en résultant : la sonoluminescence à bulles multiples était née (Multi Bubble SonoLuminescence : MBSL).

Une théorie avait émané de ces travaux sur le processus d'émission de lumière. Celle-ci n'a été remise en cause que bien des années plus tard, menant ainsi à une période où le phénomène ne faisait plus l'objet d'études. Ainsi, il y eu un regain d'intérêt pour la sonoluminescence (SL), ou conversion du son en lumière. Son caractère intrigant résulte sans doute du fait de la conversion d'une fréquence faible, les ultrasons, en une fréquence haute, la lumière : la concentration d'énergie y est prodigieuse.

Les expérimentations alors mises en place impliquaient un « nuage » de bulles, hétérogène et instable, propriétés en partie dues aux grandes amplitudes de pression nécessaires à l'émission de lumière. Le nuage de bulles étant constitué de bulles de quelques microns, ne survivants que quelques cycles d'oscillations avant de disparaître, il s'avérait alors très difficile de quantifier le phénomène autrement que par des grandeurs moyennes. Malgré cela, au fur et à mesure des études menées, un autre aspect de la SL s'est dégagé : il ne pourrait y avoir émission de lumière que dans une zone de paramètres très réduite.

Il a fallu attendre [CRUM & REYNOLDS, 1985] pour voir la première SL associée à une bulle unique de cavitation, cependant l'émission de lumière était erratique. La thèse effectuée par F. Gaitan [GAITAN, 1990] découle de cette découverte et son montage expérimental fait encore référence pour ce que l'on appelle maintenant la sonoluminescence à bulle unique (Single Bubble SonoLuminescence : SBSL). Tout le but de ce travail était de caractériser l'espace paramétrique d'existence de la SL, et fait l'objet d'une publication incontournable [GAITAN *et al.*, 1992].

Avant ce travail, il était considéré que les bulles de cavitation inertielle ne pouvaient être stables plus de quelques cycles d'oscillations à cause des instabilités de surface, et ainsi se fragmentaient irrémédiablement. Or, la bulle de SBSL semblait contredire cette

conclusion. En effet, le montage expérimental de [GAITAN *et al.*, 1992] permet l'obtention d'une bulle de cavitation inertielle stable pendant des heures, et ne développant pas d'instabilités à sa surface. De nombreux travaux théoriques ont découlé [BARBER *et al.*, 1997; KETTERLING & APFEL, 2000] de cette expérimentation, et rendent maintenant compte d'une partie du phénomène, mais le mécanisme d'émission de lumière reste toujours sujet à controverse.

2.3.1.1 Espace des paramètres de la SL.

Ce montage expérimental, sur lequel nous reviendrons plus tard, à permis de coupler les mesures de dynamiques avec des mesures d'intensité de SL. La zone d'existence de la SL a pu être extraite, et est présentée sur la figure 2.22.

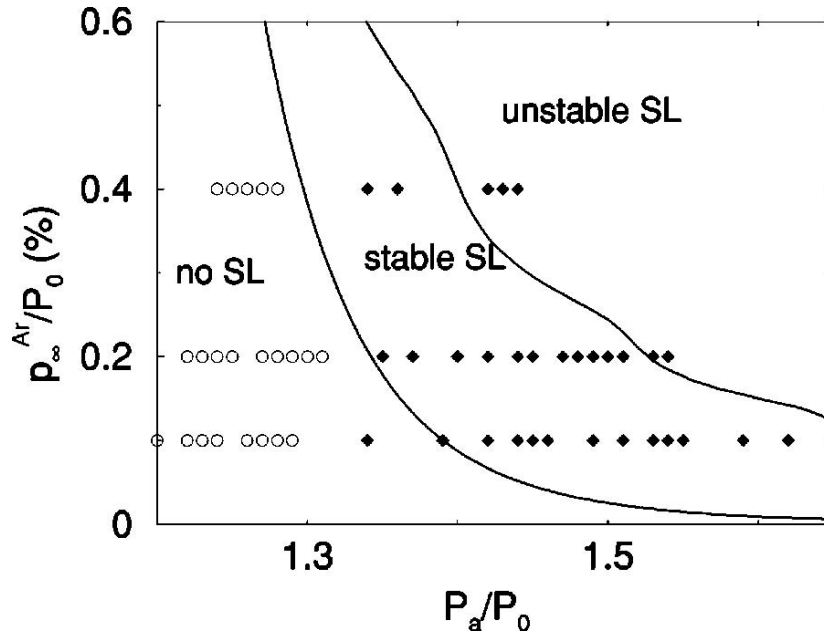


Fig. 2.22: Espace des paramètres d'obtention de bulles sonoluminescentes. En ordonnée, la pression partielle d'argon relativement au taux de saturation. En abscisse, la pression acoustique. Les différents points résultent de différentes études. D'après [BRENNER *et al.*, 2002].

Les régions de stabilité de la SBSL étaient en accord avec la théorie pour le cas de bulles de gaz rare, mais pas pour le cas de bulles d'air. Ainsi, la stabilité diffusive nécessaire, mais pas suffisante, à l'existence d'une bulle stable (la diffusion rectifiée abordée en amont dans ce chapitre) semblait mise en défaut [LOFSTEDT *et al.*, 1995].

L'hypothèse de dissociation, basée sur des considérations d'équilibre chimique, émise par [HILGENFELDT *et al.*, 1996] et vérifiée expérimentalement par [KETTERLING & APFEL, 1998; MATULA & CRUM, 1998], a apporté des modifications majeures à ce domaine de stabilité. Les fortes températures atteintes dans la bulle au moment de son effondrement entraînent une dissociation des molécules d'azote et d'oxygène, ainsi que de la vapeur d'eau encore présente dans la bulle, donnant ainsi naissance à de multiples espèces (H, OH, NO, NH, HNO₃, NH₃, ...). Ces espèces présentant de très grandes solubilités dans l'eau vont diffuser loin de la bulle. La bulle ne contient alors

plus que les gaz inertes, présents dans l'air (on dit qu'il y a rectification de l'argon), et l'équilibre diffusif mentionné plus haut est alors atteint. C'est pourquoi la figure 2.22 présente en ordonnée une pression non de l'air, mais de l'argon. La SL devient stable, il y a émission de lumière à chaque cycle acoustique.

Cette rectification du contenu de la bulle n'interviendrait que dans le cas de bulles stables, et n'aurait donc pas lieu en MBSL, car il faut plusieurs cycles d'oscillations. Ceci expliquerait en partie l'intensité moindre de la MBSL.

La bulle ayant rectifié son contenu voit ainsi son rayon d'équilibre R_0 diminuer, comme le montre la figure 2.23.

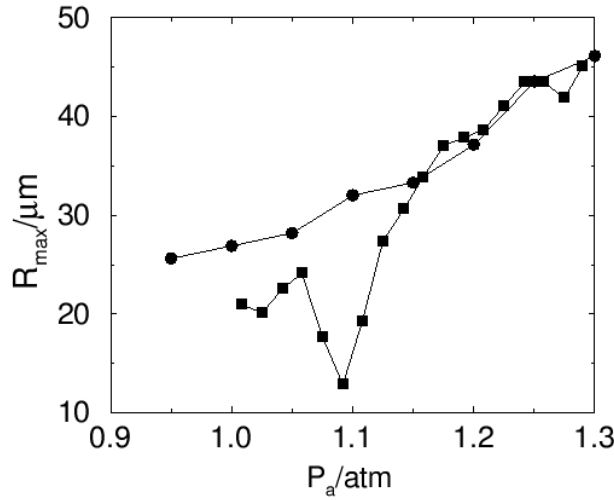


Fig. 2.23: Les carrés représentent le rayon d'une bulle d'air, tandis que les cercles ceux d'une bulle d'argon. Alors qu'aucun changement de rayon n'est constaté pour les bulles d'argon, les bulles d'air le voient soudainement diminuer, vers $P_a = 1,1$ atm. C'est la rectification du contenu de la bulle, due aux fortes températures, qui est à l'origine de ce changement. D'après [LOHSE & HILGENFELDT, 1997].

Ce changement de rayon d'équilibre (voir figure 2.24), due à la rectification de l'argon, provoque un phénomène d'hystérésis : on doit atteindre des oscillations suffisamment grandes pour rectifier l'argon et ainsi obtenir une SL stable, et on peut alors redescendre la pression acoustique en conservant une bulle stable, mais sans SL. La figure 2.25 montre l'évolution schématique d'une bulle lorsque l'on augmente la pression acoustique.

2.3.1.2 Dynamique d'une bulle « sonoluminescente ».

En isolant une bulle unique et en effectuant des mesures par diffusion de Mie à l'aide d'une diode laser, il a été possible [MATULA, 1999] d'extraire la dynamique d'oscillation. La courbe présentée figure 2.26 est extraite de ces travaux, et montre que les modèles basés sur l'équation de Rayleigh-Plesset sont en bonne adéquation avec l'expérimentation.

La dynamique de bulle peut être divisée en trois phases :

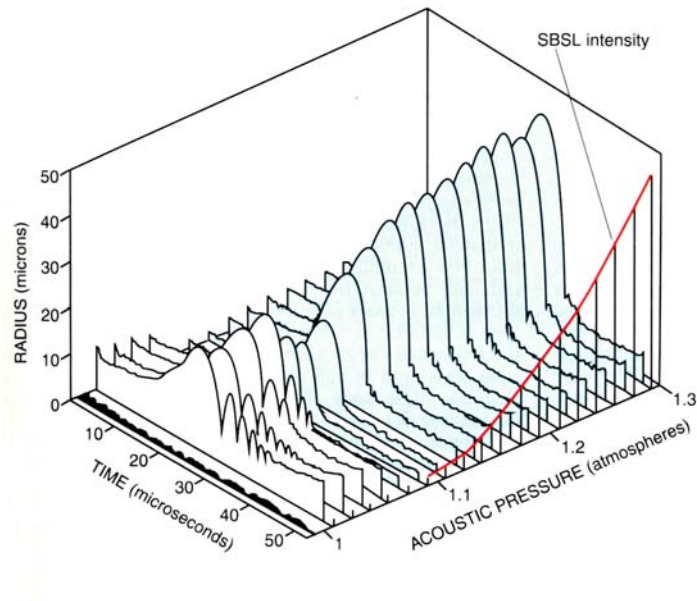


Fig. 2.24: Évolution des oscillations d’une bulle en fonction de la pression acoustique. Le changement de dynamique présente deux aspects : l’augmentation du ratio d’expansion, allant de paire avec une nette diminution des rebonds. On voit également la diminution du rayon ambiant au moment de la rectification de l’argon. La zone hachurée à partir de 1,1 bar représente l’intensité de la sonoluminescence. D’après [CRUM, 1994].

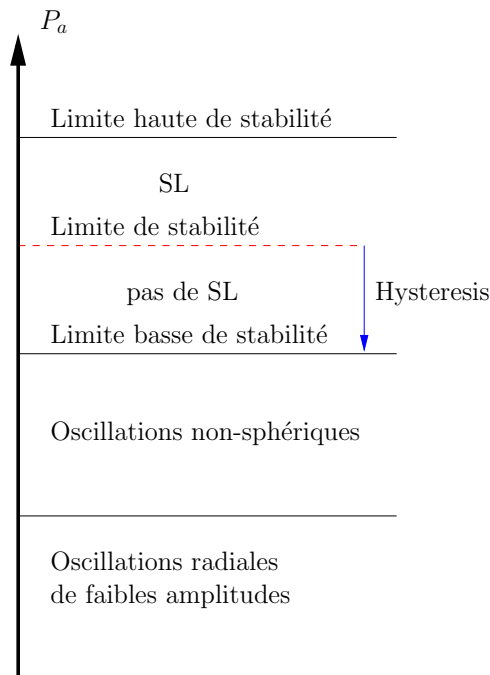


Fig. 2.25: Diagramme de stabilité schématique d’une bulle en fonction de la pression acoustique.

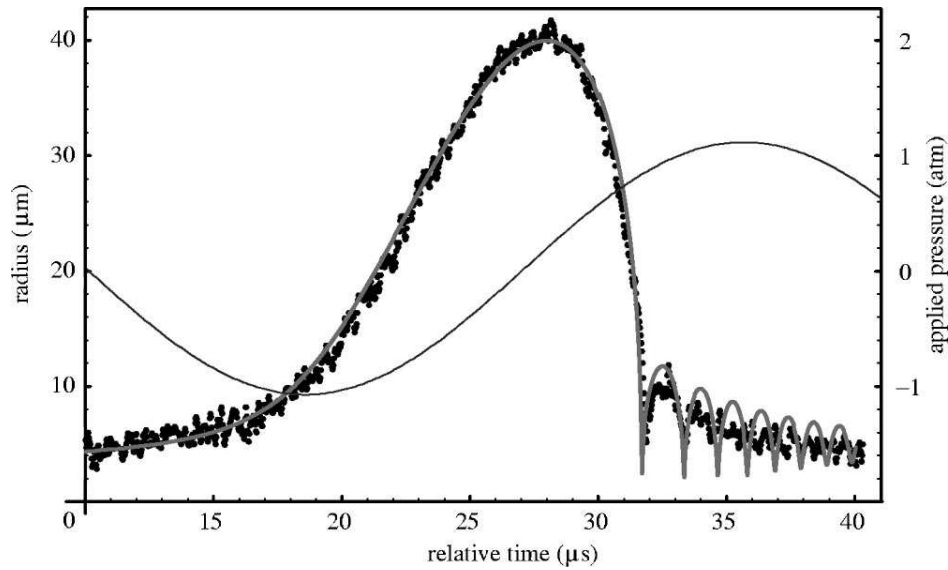


Fig. 2.26: Cette figure présente la bonne concordance entre le modèle de Rayleigh-Plesset et les mesures effectuées par diffusion de Mie (points noirs). On a ici une période d'oscillation de la bulle, et l'onde de pression acoustique imposée (sinusoïdale). D'après [MATULA, 1999].

- **L'expansion** : partant de son rayon d'équilibre, de l'ordre de quelques microns, la bulle va croître sous l'effet de la diminution de la pression acoustique qu'elle subit. Le gaz à l'intérieur de la bulle se détend, de la vapeur d'eau vient s'y mélanger, et cette phase dure tant que la pression acoustique ne reprend pas une valeur positive. Cette phase occupe une grande partie du cycle d'oscillation de la bulle.
- **L'implosion** (effondrement) : la pression régnant maintenant dans la bulle est très faible. Or, la pression acoustique appliquée à la bulle croît. La bulle va ainsi s'effondrer sur elle-même très rapidement, et ainsi arriver à un rayon de l'ordre du demi micron ! La bulle va ainsi voir son volume décroître d'un facteur 1 million ! C'est cette phase qui concentre l'énergie à une hauteur de 12 ordres de grandeurs. Le gaz est alors ionisé car porté à des températures estimées à plus de 10000 K (expliquant la rectification de l'argon), et émettre un flash de lumière durant quelques centaines de pico-secondes [SUSLICK *et al.*, 1999]. L'effondrement s'arrête, stoppé par les forces répulsives de van der Waals régnant entre les atomes présents dans la bulle. A la fin de cette phase, une onde de choc est émise dans le liquide, se déplaçant à une vitesse de l'ordre de 4000 m/s [PECHA & GOMPF, 2000], et l'accélération de l'interface de la bulle atteint $10^{12}g$ [BARBER *et al.*, 1997].
- **Les rebonds** : sous l'effet des fortes températures qui y règnent, la bulle contre-balance la pression acoustique, et rebondit à sa fréquence de résonance, rejoignant au fur et à mesure son rayon d'équilibre de départ.

La bulle va alors répéter indéfiniment ce même cycle d'oscillations radiales, en émettant un flash de lumière à chacun de ses effondrements.

La modélisation des oscillations de la bulle est toujours basée sur une équation de type Rayleigh, qui exprime la conservation de la quantité de mouvement dans le fluide. De nombreuses variantes ont été développées au fil des années. La prise en compte de la compressibilité du liquide a engendré une famille d'équations incluant des corrections d'ordre \dot{R}/c ou supérieures. On trouvera une synthèse de ces dernières et une discussion dans [PROSPERETTI & LEZZI, 1986].

La pression dans la bulle est généralement considérée uniforme [on trouvera une justification de ce point dans LIN *et al.*, 2002]. En revanche les inhomogénéités de température ont été étudiées numériquement [PROSPERETTI *et al.*, 1988; KAMATH & PROSPERETTI, 1989] et analytiquement [PROSPERETTI, 1991] en résolvant l'équation de conservation de l'énergie dans la bulle. Des modèles plus récents simplifient l'approche en représentant les inhomogénéités de température dans la bulle par une couche de diffusion dynamique au voisinage de l'interface [STOREY & SZERI, 2001; TOEGEL *et al.*, 2000]. C'est ce type d'approche qui est utilisé dans le code de simulation utilisé au laboratoire [LOUISNARD, 2004]. Il permet également de prendre en compte simplement l'évaporation/condensation du liquide à l'interface et la limitation de cet échange par la diffusion à travers le gaz dans la bulle.

Notons l'existence de travaux qui résolvent les équations de Navier-Stokes à l'intérieur de la bulle, et dont la motivation première a été l'obtention d'une description physique fine destinée à expliquer la sonoluminescence. Chacun de ces travaux se focalise de plus sur des raffinements particuliers liés au résultat recherché : l'équation d'état d'un gaz ionisé pour prédire la durée des impulsions lumineuses [MOSS *et al.*, 1994], les phénomènes de diffusion de masse secondaires, forcés par des gradients de pression et de température, prédisant la ségrégation des gaz dans la bulle [STOREY & SZERI, 1999] ou enfin les réactions chimiques issues de l'eau [STOREY & SZERI, 2000] pour la sonochimie.

Enfin, les déformations surfaciques de la bulle ont fait l'objet de nombreux travaux, et ont fourni notamment la borne supérieure de l'amplitude (autour de 1,5 bar) dans les expériences de lévitation [HILGENFELDT *et al.*, 1996; HOLT & GAITAN, 1996]. Au-delà de cet aspect important, le thème revient à la mode pour déterminer si une bulle implode de façon sphérique ou non, même loin d'une paroi, voire dans une expérience de bulle unique. Certains auteurs soupçonnent ce type de phénomène de jouer un rôle dans l'émission de lumière [PROSPERETTI, 1997]. Des simulations numériques montrent qu'une légère élongation initiale peut aboutir à une déformation notable de la bulle en fin d'effondrement, faisant apparaître des jets liquides [TSIGLIFIS & PELEKASIS, 2005], lesquels sont effectivement observés lors de l'implosion de bulles générées par laser [LAUTERBORN *et al.*, 1999].

Nous le voyons, cette bulle présente des caractéristiques extrêmes ayant des implications dans l'expérimentation tout comme dans sa modélisation.

2.4 Conclusions du chapitre.

Afin d'appréhender l'intimité du phénomène, il nous a semblé judicieux de profiter des connaissances acquises concernant la SBSL, tant du point de vue expérimental que théorique, et ainsi, en quelque sorte, suivre le même cheminement que les études

destinées à expliquer la SL. En effet, pour s'intéresser au phénomène de MBSL, il a été « opéré » une descente en échelle : on est passé du nuage de bulles à une bulle unique.

Or, lors des expérimentations de cristallisation, on observe un nuage de bulle, présentant le phénomène de MBSL. Ainsi, nous effectuerons la même descente d'échelle, c'est pour cela que la cavitation a été présentée de la sorte dans ce chapitre.

Outre le moyen expérimental destiné à isoler une bulle unique, que nous présenterons plus tard, nous avons mis en avant certaines caractéristiques dynamiques de la bulle, présentant des accélérations suffisantes pour obtenir un effet de ségrégation, et capable d'osciller plusieurs heures durant avec la régularité d'une horloge suisse. Ce chapitre a également mis en avant des caractéristiques qui devront être répercutées sur le dimensionnement de notre expérimentation :

- **Spatiales** : la bulle, au maximum de son diamètre, approche les $100\ \mu\text{m}$, et en fin d'effondrement est en dessous du micron. Visualiser le phénomène par le biais de l'imagerie imposera de grandes contraintes en terme de résolution, concernant à la fois l'objectif et la caméra. Nous n'échapperons pas à la limitation rencontrée par tous : l'impossibilité de capturer la fin de l'effondrement.
- **Temporelles** : afin de décomposer le cycle complet d'une bulle, les contraintes temporelles liées aux dynamiques rapides se répercuteront en premier lieu sur le choix d'une caméra.
- **Physiques** : la stabilité de la bulle passe par l'obtention d'un taux de gaz dissous dans l'eau précis. Un système prévu à cet effet devra donc être dimensionné. Afin d'assurer une stabilité et une reproductibilité accrue, le liquide devra être maintenu en l'état tout au long de l'expérimentation. La cellule de lévitation usuellement utilisée pour les expérimentations précitées sera donc entièrement revue du point de vue de sa géométrie, afin d'être adaptée à notre expérimentation.

CHAPITRE 3

Diffusion de pression / ségrégation d'espèces / cristallisation homogène.

Dans les expérimentations de cristallisation, le liquide est un mélange de différents composés chimiques : le solvant, et les espèces dissoutes. Celles-ci peuvent présenter de grandes disparités en termes, par exemple, de taille ou de masse, allant de la molécule au polymère, ou du précurseur cristallin à la nanoparticule. Toutes ces espèces sont suffisamment petites pour être soumises au mouvement Brownien, avec l'implication macroscopique suivante : toute apparition d'un gradient de concentration est contrée par la diffusion massique, tendant à rétablir l'équilibre. Sauf dans le cas d'espèces volatiles ou tensioactives, créant ainsi un déséquilibre à l'interface, un mélange de deux espèces autour d'une bulle n'a à priori aucune raison de se voir ségréger.

L'affirmation précédente est vraie si on néglige les processus de diffusion secondaires comme la diffusion de pression qui est un processus de diffusion de masse forcée par gradient de pression, qui tend à amener les espèces les plus légères vers les zones de faible pression [BIRD *et al.*, 1960]. Si celui-ci est généralement négligé, c'est parce qu'il nécessite soit d'énormes gradients de pression, soit de grandes échelles temporelles pour influencer notablement sur le système considéré. Cependant, cette diffusion de pression est à l'origine de la ségrégation lente de gaz en atmosphère calme, et communément utilisée en ultracentrifugation pour la séparation de molécules ou nanoparticules en suspension dans un liquide. En fait, ce processus intervient dans tout écoulement présentant de forts gradients de pression, donc de grandes accélérations.

C'est un effet purement mécanique, qui peut aisément être illustré : considérons pour cela un écoulement fluide,ensemencé de particules sphériques, plus lourdes que le fluide. Si le fluide se déplace à vitesse constante, les particules vont rapidement acquérir une vitesse relative nulle, à cause des forces visqueuses. Supposons maintenant que le fluide ralentisse à un taux constant, ce qui revient à y faire apparaître un gradient de pression, alors les particules les plus lourdes garderont leur vitesse initiale par inertie, acquérant ainsi une vitesse relativement au fluide : un flux relatif apparaît alors. Pour le cas de particules plus légères que le fluide, la force d'Archimède généralisée (« force de Chen » en hydrodynamique) impose l'effet inverse. Le flux de diffusion de pression résulte donc de la compétition entre l'inertie et la force d'Archimède généralisée, et est donc proportionnel à la différence de densité des espèces en présence.

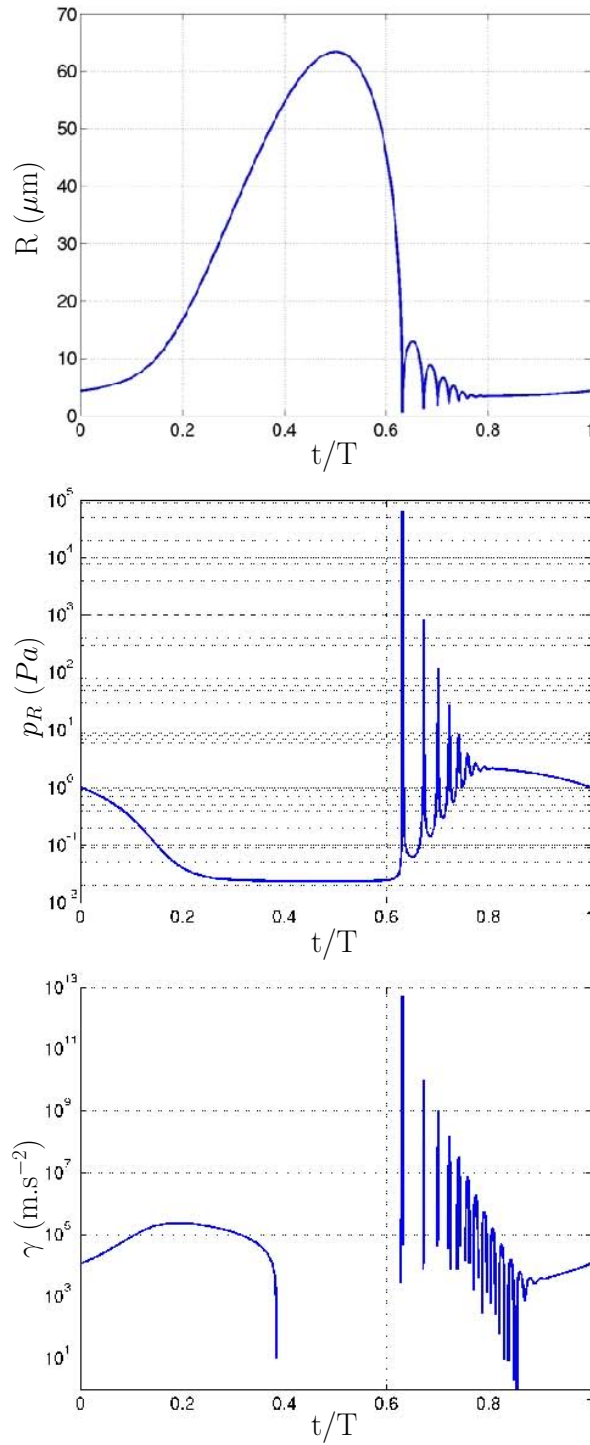


Fig. 3.1: Simulation d'une bulle de cavitation inertielle. En haut, sa dynamique d'oscillation radiale, avec en ordonnée son rayon en μm . Au centre, la pression en Pa à l'interface de la bulle. En bas, les accélérations de l'interface de bulle. A noter les fortes valeurs atteintes : jusqu'à 10^{12}g ! En abscisses, sur les trois graphiques, une période acoustique adimensionnée.

Les oscillations radiales d'une bulle de cavitation inertielle sont suffisamment violentes pour que l'on puisse raisonnablement penser que la diffusion de pression y produise des effets notables. La figure 3.1 est issue de la simulation d'une bulle de cavitation inertielle : le graphique du haut y présente la dynamique de bulle, celui du centre la pression à l'interface, et enfin, celui du bas, les accélérations de l'interface. L'accélération peut atteindre des valeurs supérieures à $10^{12}g$, comme mentionné par [BARBER *et al.*, 1997]. L'influence de telles accélérations, induisant un phénomène de diffusion de pression, a déjà été prise en compte afin d'étudier la ségrégation des gaz à l'intérieur de la bulle [STOREY & SZERI, 1999].

Nous présenterons ici les effets de la diffusion de pression menant à la ségrégation d'un mélange binaire autour d'une bulle de cavitation inertielle en oscillations radiales. Ce problème de transport a été résolu analytiquement [LOUISNARD *et al.*, 2006], et nous n'en présenterons ici que les bases. Nous nous attacherons ensuite à relier cet effet au processus de cristallisation sous ultrasons par le biais d'un mécanisme simple, qualitatif, à l'échelle de la bulle.

3.1 Théorie de la ségrégation.

3.1.1 Un problème de transport couplant convection et diffusion.

On considère ici une bulle, en oscillations radiales au sein d'un mélange binaire. Les deux espèces sont considérées non-volatiles et non-tensioactives : il n'y donc pas de gradients de concentration induits de par leurs propriétés physico-chimiques. L'équation de transport, afférente à l'évolution d'une espèce notée « A » autour de la bulle, prenant en compte les effets de diffusion classique, de convection et de diffusion de pression, s'écrit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla C_A + D_A \nabla \cdot [\nabla C_A + \tilde{\beta} C_A \nabla p] \quad (3.1)$$

Avec :

C_A	Champ de concentration de l'espèce A	[mol.m ⁻³]
\mathbf{v}	Champ de vitesse	[m.s ⁻¹]
p	Champ de pression	[Pa]
D_A	Coefficient de diffusion de l'espèce A	[m ² .s ⁻¹]
$\tilde{\beta}$	Paramètre de ségrégation	[Pa ⁻¹]

On reconnaît, dans le membre de droite de l'équation, en partant de la gauche, le terme de flux convectif, puis la classique loi de diffusion de Fick, et enfin le flux de diffusion de pression. Comme l'interface de la bulle est considérée imperméable à l'espèce A , le terme entre crochets doit s'y annuler. Par ailleurs, à $t = 0$, le mélange est homogène, et, infiniment loin de la bulle, n'est pas perturbé. De cette manière on a $C_A(\infty, t) = C_A(r, 0) = C_{A0}$, avec r la distance au centre de la bulle.

Le paramètre de ségrégation $\tilde{\beta}$ est défini par :

$$\tilde{\beta} = \frac{M_A}{\mathcal{R}T} C_A \left(\frac{\bar{V}_A}{M_A} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (3.2)$$

Avec :

M_A	Masse molaire de l'espèce A	[kg.mol ⁻¹]
ρ	Masse volumique moyenne du mélange	[kg.m ⁻³]
\bar{V}_A	Volume molal spécifique de l'espèce A	[m ³ .mol ⁻¹]

3.1.2 Solution analytique du problème.

Ce jeu d'équations a été résolu analytiquement par une méthode de perturbations [LOUISNARD *et al.*, 2006], dont nous rappelons ici les principaux résultats. Le champ de concentration résultant est la somme de deux contributions : l'une dite « moyenne », et l'autre « oscillatoire ». A l'interface de bulle, le ratio de ségrégation $C_A(0, t) = C_{A0}$ s'exprime comme suit :

$$\frac{C_A(0, \tau)}{C_{A0}} = \bar{c} + \Delta c(\tau) \quad (3.3)$$

Où :

$$\bar{c} = e^{\beta I}, \quad \Delta c(\tau) = -\beta e^{\beta I} \left(\frac{D}{R_0^2 \omega} \right)^{1/2} G(\tau) \quad (3.4)$$

et où le paramètre de ségrégation est adimensionnalisé comme suit :

$$\beta = \frac{1}{2} \rho R_0^2 \omega^2 \bar{\beta} \quad (3.5)$$

Avec :

ω	Fréquence angulaire du champ de pression	[rad.s ⁻¹]
τ	Temps adimensionnel $\tau = \omega t$	[1]

Dans l'équation (3.4), le terme I est une intégrale dépendante de la dynamique de bulle :

$$I = \int_0^\infty \left\langle \frac{4}{9} \frac{\dot{V}^2}{3\sigma + V} \right\rangle \frac{d\sigma}{\langle (3\sigma + V)^{4/3} \rangle} \quad (3.6)$$

Où la notation $\langle . \rangle$ désigne une moyenne sur un cycle d'oscillation, V est le volume de bulle adimensionnalisé par son rayon ambiant, et \dot{V} sa dérivée par rapport à τ .

La fonction $G(\tau)$ peut être exprimée selon :

$$G(\tau) = \int_0^{\theta(\tau)} \frac{\ddot{R}(\theta')}{R^2(\theta')} \frac{d\theta'}{\sqrt{\theta - \theta'}} \quad (3.7)$$

Avec :

$$\theta(\tau) = \int_0^\tau R^4(s) ds \quad (3.8)$$

Les deux quantités I (3.6) et G (3.7) peuvent aisément être évaluées une fois la dynamique de bulle $R(\tau)$ connue, et dépendent de l'amplitude et de la fréquence du champ acoustique imposé à la bulle. Les résultats numériques donnés ici ont été calculés à l'aide de modèles de bulles affinis [TOEGEL *et al.*, 2000; STOREY & SZERI, 2001].

L'intégrale I est reliée au gradient de pression au niveau de l'interface de bulle, moyenné sur un cycle acoustique, et G est le produit de convolution prenant en compte les accélérations de l'interface de bulle. A la fin de l'implosion de la bulle, \ddot{R} atteint de très grandes valeurs positives durant des temps très courts (typiquement 12 ordres de grandeurs par rapport à la gravité durant quelques nanosecondes, comme on peut le voir sur la figure 3.1) et en conséquence G présentera les mêmes caractéristiques (très proches d'une fonction de Dirac à l'échelle d'un cycle). La figure 3.2 met en avant ce comportement autour du point d'accélération maximal de la bulle, dans le cas d'une bulle d'argon de $4\ \mu\text{m}$ de rayon ambiant, dans un champ acoustique de 26 kHz à une amplitude de 1,3 bar.

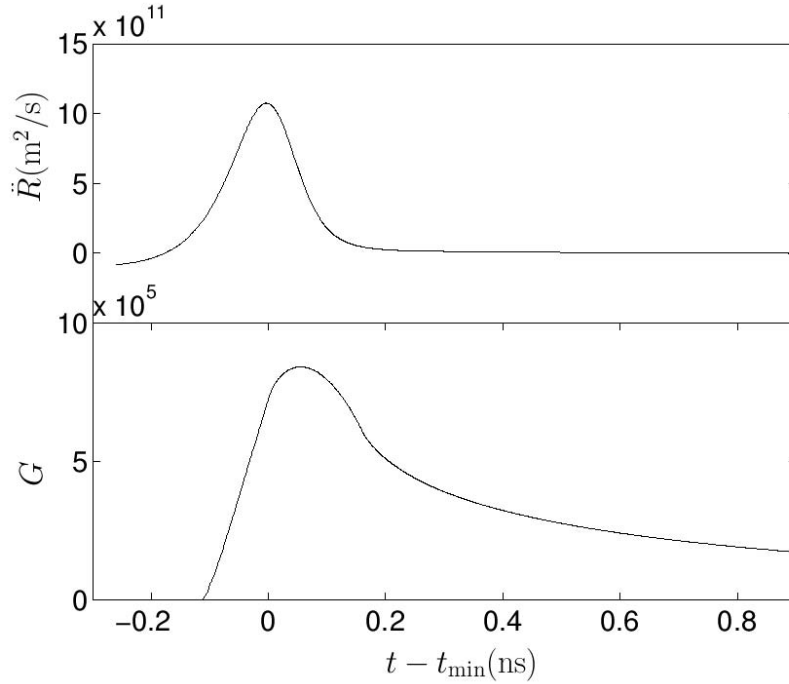


Fig. 3.2: En haut, la variation temporelle de l'accélération de l'interface de la bulle. En bas, la variation de $G(\tau)$ telle que définie par l'équation (3.7). En abscisse, l'axe du temps, qui est un zoom autour du point de compression maximale de la bulle, en fin d'implosion.

3.2 Prédications du modèle.

3.2.1 Approche qualitative.

Il s'agit ici de voir, pour différents cas, les implications pratiques du membre de droite de l'équation (3.3). Nous nous restreindrons au cas où $\beta < 0$, c'est à dire que l'espèce A est plus lourde que le liquide dans lequel elle est en suspension. Ainsi, d'après (3.4), nous obtenons pour la partie moyennée : $\bar{c} < 1$, ce qui exprime une dépopulation, en moyenne, de l'interface de la bulle en espèce A . Inversement, de l'évolution de G présentée sur la figure 3.2, on en déduit que Δc doit aussi présenter une variation proche

du Dirac, amenant ainsi le comportement suivant : l'espèce A est périodiquement surconcentrée pendant un temps très court à l'interface de la bulle. La compétition entre les effets moyens et instantanés peut être prédite en examinant le comportement du préfacteur $-\beta \exp \beta I > 0$ de (3.4), qui commence par croître lorsque $|\beta|$ augmente, mais décroît à nouveau pour de fortes valeurs de $|\beta|$. Ainsi, pour une pression acoustique fixe, il existerait une valeur de β menant à une très forte surconcentration. Ce comportement est mis en avant par la figure 3.3, et peut être schématisé ainsi :

- valeurs faibles de $|\beta|$, figure 3.3(a) : dans ce cas, $\exp \beta I \approx 1$. Le dépeuplement moyen, induit par \bar{c} , est quasi inexistant, tout comme les pics transitoires de surconcentration (Δc). Le mélange reste pratiquement homogène.
- valeurs modérées de $|\beta|$, figure 3.3(b) : dans ce cas, $\exp \beta I < 1$. Le dépeuplement moyen est notable mais n'atteint pas encore des valeurs extrêmes. En revanche, $|\beta \exp \beta I|$ atteint de fortes valeurs, ce qui indique des pics de surconcentration transitoire très prononcés. L'espèce A est ainsi fortement surconcentrée à la paroi à chaque implosion de la bulle.
- valeurs fortes de $|\beta|$, figure 3.3(c) : dans ce cas, $\exp \beta I \ll 1$. Le dépeuplement moyen est quasi total, et comme $|\beta \exp \beta I|$ est faible pour de telles valeurs de β , les pics de surconcentration transitoires redeviennent de faible amplitude. Ici, l'effet instantané ne peut contrecarrer l'effet moyen, et ainsi l'espèce A est en permanence presque totalement absente de l'interface de bulle.

Comme I et $G(\tau)$ sont des fonctions croissantes de l'amplitude du champ acoustique imposé à la bulle, on peut a priori amener une même molécule ou nanoparticule dans n'importe lequel des trois comportements schématisés précédents : il suffit de jouer sur l'amplitude de forçage de la bulle. Ceci est mis en avant dans la partie qui suit.

3.2.2 Application à des nanoparticules de cuivre.

Considérons maintenant une suspension de nanoparticules de cuivre, notées espèce A , dans de l'eau. Dans ce cas, \bar{V}_A/M_A est remplacé par $1/\rho_A$, et la masse molaire équivalente M_A d'une particule de rayon R_A est obtenue par le biais de :

$$\mathcal{N} \frac{4}{3} \pi R_A^3 \rho_A = M_A \quad (3.9)$$

Le coefficient de diffusion de A D_A est estimé d'après la théorie de Stokes-Einstein selon :

$$D_A = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_A} \quad (3.10)$$

La paramètre de ségrégation β augmente avec le rayon de particule R_A , la figure 3.3 peut donc être interprétée comme suit, de haut (a) en bas (c) : l'effet de ségrégation augmente avec la taille de particule. Ainsi, à l'interface de la bulle :

- les petites particules ne sont pas ségrégées, leur champ de concentration reste homogène.
- les particules de taille moyenne sont en moyenne peu ségrégées, mais très fortement surconcentrées à chaque implosion de bulle.

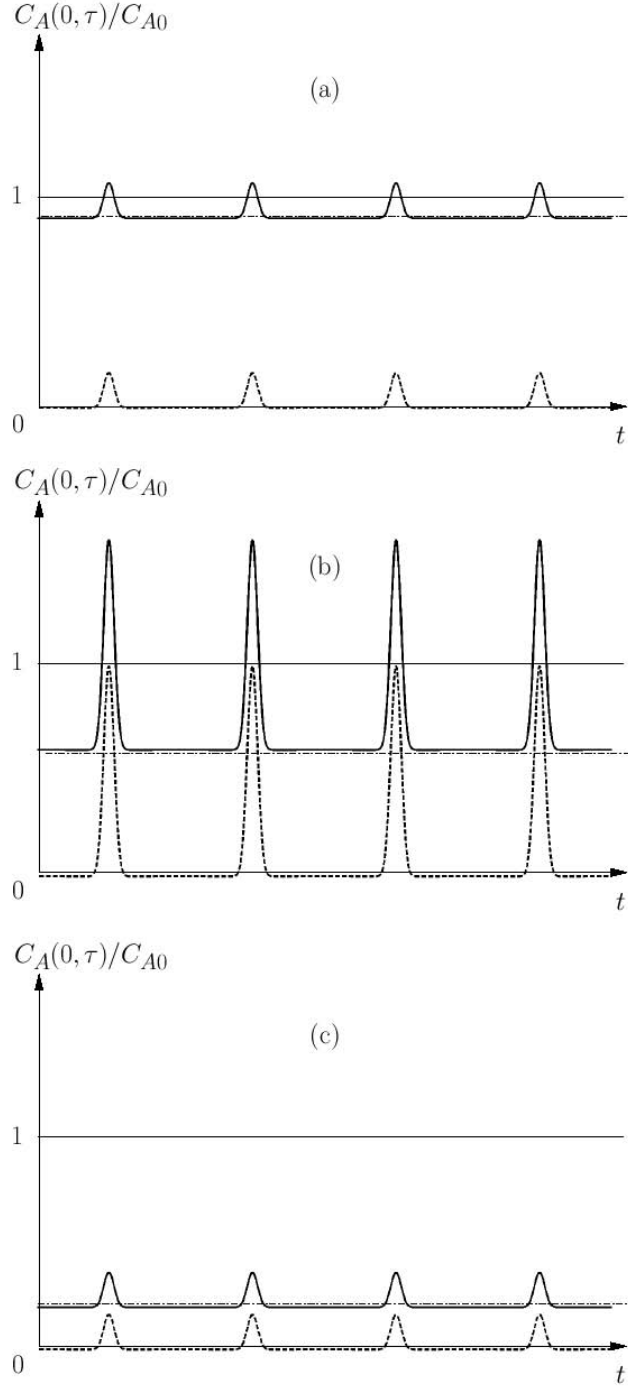


Fig. 3.3: Comportements qualitatifs déduits de l'équation (3.4) pour l'évolution de la ségrégation liés aux effets moyens et oscillatoires, en fonction de l'accroissement de $|\beta|$ (valeurs croissantes de haut en bas). Lignes en tirets : partie oscillatoire $\Delta c(t)$; lignes en tirets-pointillées : partie moyenne \bar{c} ; lignes continues : somme des deux effets, ratio total de ségrégation $C_A(0, t)/C_{A0}$. La ligne continue d'ordonnée égale à 1 matérialise la situation de départ : le mélange homogène. Ces courbes sont données à titre d'illustration, et ne sont pas le fruit de simulations. On y voit apparaître 4 implosions de bulle.

- les particules les plus grosses sont expulsées loin de l'interface.

Ce comportement est représenté sur la figure 3.4, pour différentes tailles de particules (10, 5, 2 et 1 nm), dans le cas d'une bulle d'argon de $4\text{ }\mu\text{m}$ de rayon ambiant, dans un champ acoustique de 26 kHz. La figure de gauche représente l'effet moyen, celle de droite les pics transitoires de surconcentration (en échelle log), exprimés en fonction de la pression acoustique du champ imposé à la bulle.

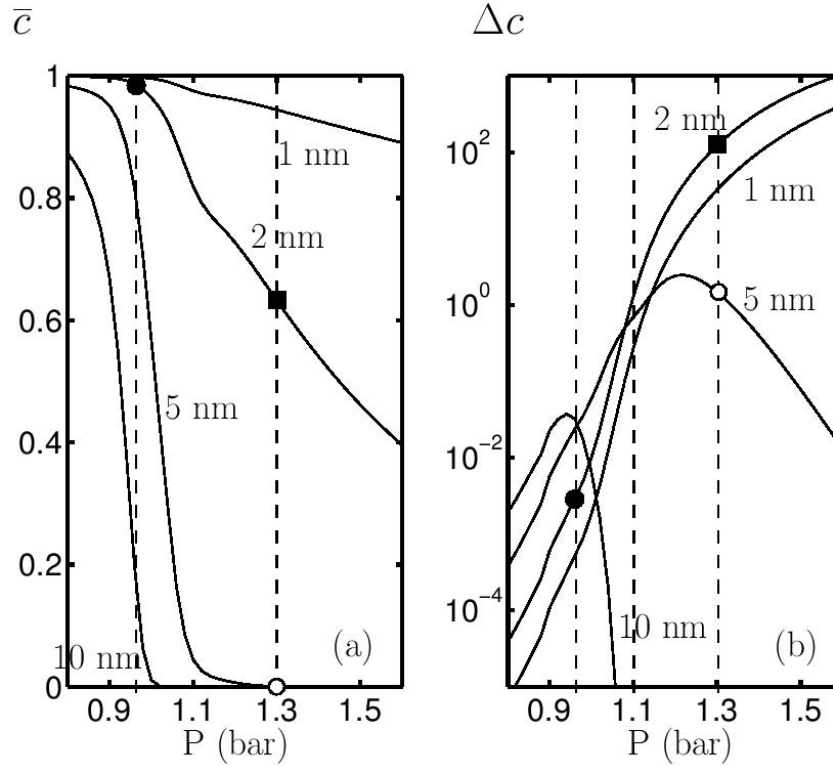


Fig. 3.4: Ratio de ségrégation prédit pour une suspension, dans l'eau, de nanoparticules de cuivre de différents diamètres, à l'interface d'une bulle d'argon de rayon ambiant de $4\text{ }\mu\text{m}$, à une fréquence de 26 kHz. Le graphique de gauche est la partie moyenne, la partie de droite l'effet oscillatoire. Pour les deux graphiques, les cas particuliers suivants sont représentés : 2 nm à $P = 0,96$ bar (cercles pleins), 2 nm à $P = 1,3$ bar (carrés pleins), et 5 nm à $P = 1,3$ bar (cercles vides).

La figure 3.4 de gauche montre la décroissance du peuplement moyen à l'interface en fonction à la fois du rayon des particules et de la pression acoustique. Le dépeuplement devient par exemple total pour des particules de 10 nm et une pression supérieure à 1 bar, c'est à dire pour une bulle ayant tout juste franchi son seuil de Blake, en régime de cavitation inertielle. Sur la figure de droite, on peut voir le passage de l'effet de surconcentration transitoire par un maximum, fonction à la fois de la pression et de la taille des particules. Ceci est particulièrement visible pour celles de 5 et 10 nm, mais le même comportement peut être atteint par les autres catégories de tailles de particules, en augmentant la pression au delà des limites de notre graphique ($P > 1,6$ bar).

Sur la figure 3.4 sont également représentés les trois cas de comportement cités plus haut section 3.2.1, illustrés par la figure 3.3. Le cas (a) est représenté par les cercles pleins, le cas (b) par les carrés pleins, et le (c) par les cercles vides. A noter, pour

le cas (b) représenté par le carré sur la courbe des particules de 2 nm, les pics de surconcentration atteignent deux ordres de grandeurs !

3.3 Mécanisme de nucléation homogène en milieu cavitant.

Il s'agit ici de définir un mécanisme qualitatif faisant le lien entre cet effet ségrégationnel et la cristallisation assistée par ultrasons (voir chapitre 1). Nous nous plaçons ici dans le cas d'une cristallisation assistée par ultrasons, en milieu aqueux. Seule la nucléation homogène sera prise en compte.

Le chemin d'énergie minimal pour cette transition (liquide-solide), d'après la théorie classique de la nucléation [KASHCHIEV, 2000], est l'agrégation progressive de molécules du soluté, nommées « monomères », menant à la formation d'agrégats. Le temps d'induction, ou de nucléation, est globalement le temps statistiquement requis pour qu'un agrégat parvienne à la taille critique (dès lors dénommés *nucleus*), au delà de laquelle il ne pourra plus que croître, et former un cristal stable. Ainsi, tout effet microscopique intervenant sur le taux de formation de ces *nuclei* peut affecter notablement ce temps d'induction.

Ce mécanisme d'agrégation peut être présenté sous forme d'un équilibre chimique entre nouvelle phase et ancienne phase, et deux « chemins réactionnels » sont envisageables :



Ainsi que :



Avec :

C_1	Molécule de soluté, ou « monomère »	[-]
C_n	Agrégat formé de n monomères	[-]

L'agrégation directe (3.12) de multimères C_n et C_m apparaît comme plus efficace. Cependant, la probabilité de rencontre de tels agrégats est faible, si bien que seul l'équilibre (3.11) est généralement pris en compte, comme schématisé figure 3.5. La création d'un agrégat se fait donc très majoritairement par agrégation d'un monomère C_1 et d'un multimère C_n .

Les agrégats sont plus qu'un outil conceptuel, et ont été mis en évidence expérimentalement dans des solutions supersaturées [MULLIN & LECI, 1969; LARSON & GARSIDE, 1986], en observant leur ségrégation sous l'influence de la gravité dans une colonne de sédimentation (en tant que « précurseurs » de la nouvelle phase, ils en ont la densité). La force motrice de cette ségrégation est précisément le phénomène de diffusion de pression, base de la théorie développée ici. On peut donc raisonnablement s'attendre à constater une ségrégation efficace des agrégats par les forts gradients de pression présents autour de la bulle de cavitation.

Fort de ce constat, en nous basant sur les figures 3.3 et 3.6, un mécanisme résultant en l'augmentation du taux de nucléation dans le cas de la cristallisation en milieu

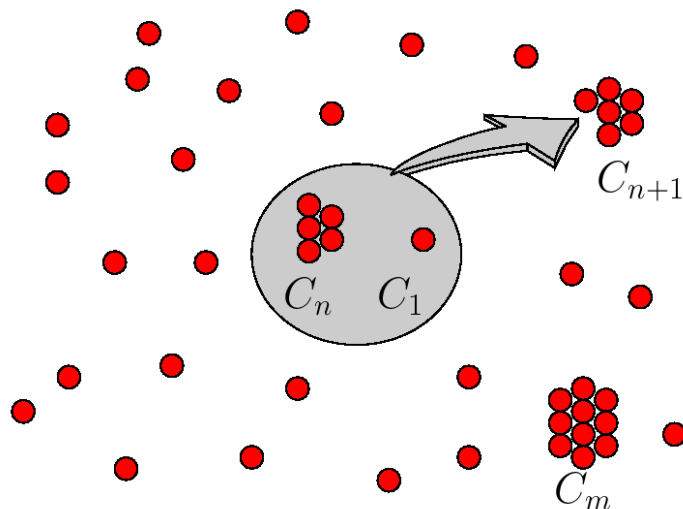


Fig. 3.5: Accroissement de taille d'un agrégat par agrégation d'un monomère C_1 et d'un n-mère C_n . L'agrégation directe entre n-mères et m-mères présente une très faible probabilité du fait de leur faible nombre relativement aux monomères présents dans la solution.

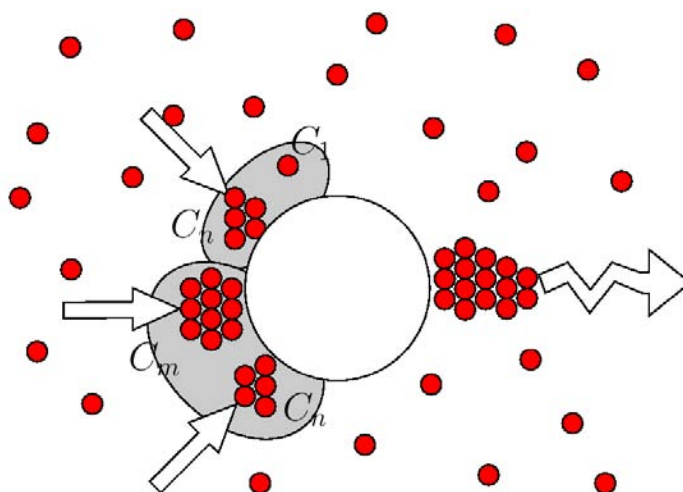


Fig. 3.6: Accroissement de taille d'un agrégat en présence d'une bulle de cavitation : la diffusion de pression concentre les agrégats de taille moyenne aux environs de l'interface de bulle à chaque implosion, favorisant ainsi les probabilités d'agrégation décrite par (3.11), et augmentant possiblement l'agrégation directe de agrégats de taille raisonnable comme décrit par (3.12). Les agrégats les plus larges sont expulsés loin de la bulle.

cavitant est proposé, pour le cas où la phase solide nucléée est plus dense que le milieu fluide ($\beta < 0$) :

1. les molécules de soluté C_1 et les agrégats les plus petits seraient à peine ségrégés à l'interface de bulle, pas plus par l'effet moyen que par l'effet transitoire (voir figure 3.3(a)). Concernant ces tailles, la solution resterait quasi-homogène.
2. les agrégats de taille moyenne (figure 3.3(b)) dépeuplèrent légèrement l'interface de bulle en moyenne, mais y seraient fortement surconcentrés à chaque implosion de bulle. Ceci augmenterait notablement la probabilité qu'ils y rencontrent un monomère, décalant alors l'équilibre (3.11) vers la droite. Qui plus est, la fin d'implosion de la bulle générant une très forte surconcentration des agrégats de taille moyenne aux abords de l'interface, cela pourrait également augmenter très fortement leurs probabilités d'agrégation directe, comme schématisé sur la figure 3.6, décalant ainsi également l'équilibre (3.12) vers la droite.
3. pour les agrégats ayant acquis une taille suffisante, ils pourraient tomber dans le cas de la figure 3.3(c) : leur surconcentration périodique devient faible, et leur dépeuplement des abords de l'interface quasiment total. Ils sont ainsi constamment maintenus loin de la bulle. Il est intéressant de constater que même ce comportement, en vertu du principe de Le Chatelier, participe à l'efficacité globale de la croissance des agrégats : en effet, les « produits de réactions » que sont ces agrégats de taille conséquente, en étant constamment expulsés, participent encore au décalage des équilibres (3.11) et (3.12) vers la droite.

Ce mécanisme semble être une explication possible de la diminution du temps de nucléation lors des opérations de cristallisation sous ultrasons. Il est également à noter qu'en expulsant les plus gros nuclei loin de la bulle, on effectue une sorte d'ensemencement de la solution, favorisant une fois de plus l'émergence d'autres cristaux au sein de la solution.

3.4 Cas expérimental choisi.

Un mécanisme ayant maintenant été proposé, il nous faut choisir une stratégie expérimentale pour l'affirmer ou le confirmer. Les détails de l'expérimentation mise en place feront l'objet d'un autre chapitre, néanmoins, ce chapitre a mis en évidence un fait qui expérimentalement aura son importance : selon le « couple » (bulle, nanoparticule), le comportement ségrégationnel peut très largement varier. Le cas qui nous semble offrir le plus de perspectives de mise en évidence est le numéro 3 : celui où il y a un dépeuplement quasi-total des environs de la bulle en nanoparticules.

En effet, c'est le cas qui présente les échelles spatiales (dépeuplement sur une zone de l'ordre de grandeur du rayon de bulle) et temporelles (résultant de l'effet moyen, donc présent tout au long du cycle d'oscillation de la bulle) les moins drastiques. C'est donc sur la détermination de ce cas que s'orientera toute notre expérimentation, et c'est le cas simulé sur la figure 1.5. En contrôlant finement la dynamique de bulle, par le biais de la cellule de lévitation acoustique et du système de dégazage, nous pourrions nous placer dans des conditions favorables à la mise en oeuvre de ce cas. Les nanoparticules choisies auront ainsi une importance clef.

CHAPITRE 4

La Fluorescence Induite par Plan Laser (PLIF).

La fluorescence induite par plan laser (« Planar Laser Induced Fluorescence ») est une technique de détermination de champ de concentration communément utilisée dans les domaines de la mécanique des fluides et de la combustion. On peut y distinguer trois grands éléments : le laser et le système de génération de nappe, l'espèce fluorescente, et le système d'imagerie. Ce chapitre n'abordera que les notions relatives au phénomène de fluorescence en lui-même. Alors que dans des expérimentations de combustion, par exemple, l'espèce fluorescente est une des espèces réactives présentes dans le système à étudier (radicaux OH par exemple), la nature du phénomène que nous voulons mesurer nous oblige à ensemençer : placer des particules, fluorescentes, au sein de l'écoulement et observer leur évolution en terme de concentration. Ceci présente le net avantage d'offrir un choix assez vaste pour la nature des particules à utiliser. Néanmoins, le processus de fluorescence y reste tout de même un phénomène complexe, soumis à l'influence de nombreux paramètres (température, pH, concentration, ...) qu'il faut constamment avoir à l'esprit afin de pouvoir interpréter correctement le signal collecté. Ce chapitre est destiné à présenter ces différents paramètres, dont dépendront directement la qualité de nos mesures.

Pour cela, trois grandes parties sont abordées :

- le phénomène de fluorescence en lui-même, et les paramètres dont il dépend.
- les nanoparticules de semiconducteurs, ou « quantum dots », traceurs fluorescents que nous avons choisis.
- la loi de Beer-Lambert, traitant du processus sans lequel la fluorescence n'aurait pas lieu : l'absorption d'un photon.

4.1 Fluorescence et absorption.

La fluorescence est l'émission d'un photon consécutive à l'absorption d'un photon incident. Tous les atomes et tous les ions présentent ce phénomène, en revanche ce n'est pas une propriété commune à toutes les molécules, seules certaines sont capables de fluorescer, car cela dépend des niveaux énergétiques possibles, nombreux et très proches les uns des autres dans le cas des molécules. Nous n'aborderons ce phénomène que

dans la région UV-visible du spectre électromagnétique. Dans ce domaine, l'absorption d'un photon d'énergie suffisante affecte directement la configuration électronique de la couche de valence des molécules absorbantes.

4.1.1 Les états énergétiques d'une molécule et le diagramme de Jablonski.

4.1.1.1 Le Diagramme de Jablonski.

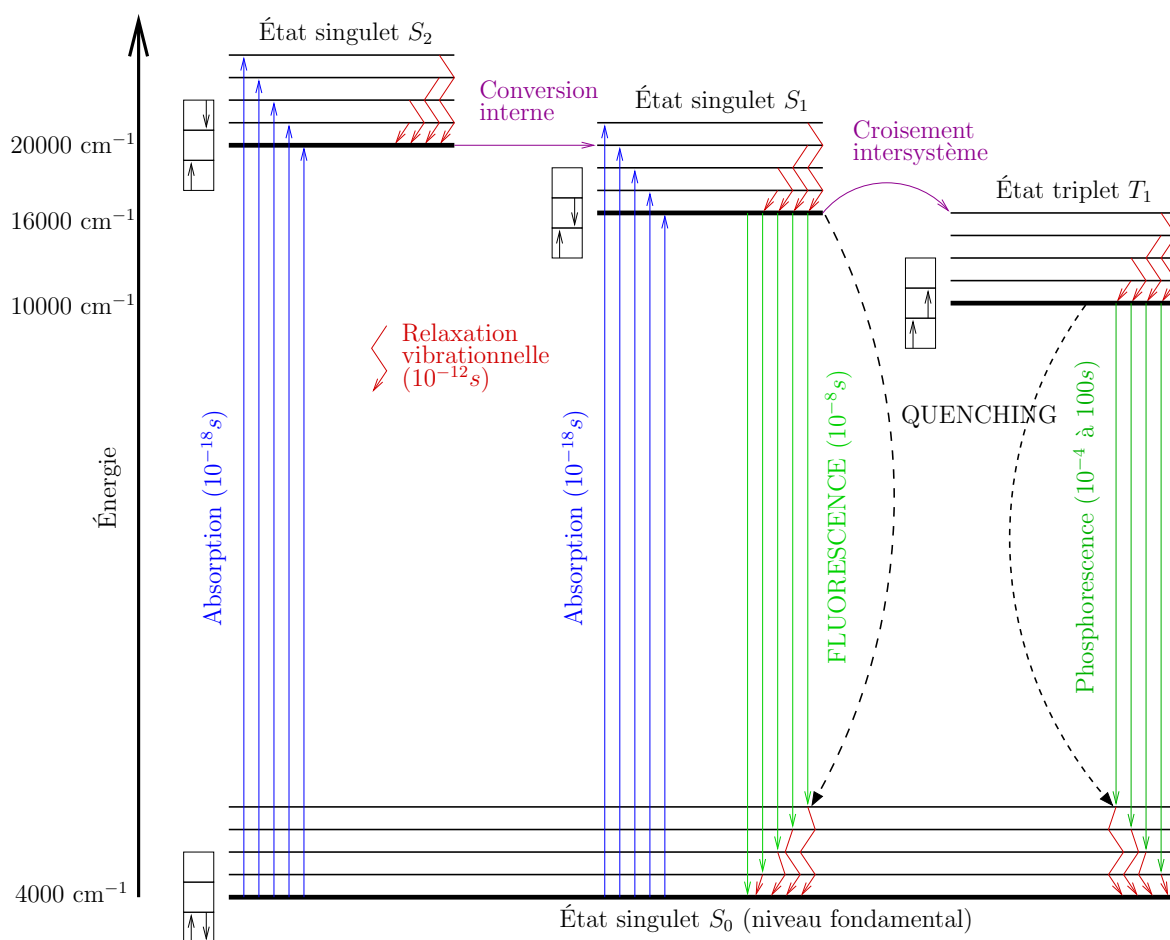


Fig. 4.1: Diagramme de Jablonski

Le diagramme de Jablonski (voir figure 4.1) représente la répartition de l'énergie totale d'une molécule. Nous avons choisi de n'y faire figurer, par souci de lisibilité, que les niveaux électroniques et vibrationnels car de nombreux niveaux rotationnels sont compris entre chaque niveau vibrationnel. Ce diagramme nous permet ainsi d'appréhender simplement les phénomènes mis en œuvre.

Plusieurs processus sont en continuelle compétition dans le retour de la molécule vers son niveau fondamental S_0 . Nous allons donc nous attacher à décrire chaque étape, depuis l'augmentation d'énergie de la molécule par le biais de l'absorption d'un photon, jusqu'à son retour à un état d'énergie minimale en S_0 .

4.1.1.2 L'absorption d'un photon.

L'absorption est un phénomène extrêmement rapide ($10^{-18}s$ d'après les relations d'incertitude) basé sur l'interaction entre le champ électrique de la lumière et le nuage électronique de la molécule. Si le photon incident correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux, il peut être absorbé par la molécule. Dans la région UV-visible du spectre électromagnétique, l'énergie d'un photon correspond aux énergies nécessaires à une transition électronique, en général accompagnée de transitions entre les différents niveaux vibrationnels et rotationnels. Un électron de valence va donc être promu de l'état singulet S_0 à un état d'énergie supérieur dit « état excité », S_1 ou S_2 sur notre diagramme. Notons que, d'après le principe de Franck-Condon, basé sur des considérations de masse relative entre les électrons et les noyaux, chaque transition, en absorption ou en désexcitation, est associée à une probabilité plus ou moins grande que nous pourrions voir comme une efficacité d'interaction rayonnement / matière, ce qui se traduit en terme d'intensité d'absorption ou d'émission. Les maxima d'absorption seront obtenus pour les transitions présentant les plus fortes probabilités. La molécule possède donc, une fois le photon absorbé, une énergie plus grande, et comme tout système, elle tente de revenir à un état d'énergie minimale. Admettons que l'énergie du photon absorbé soit si grande que l'électron est promu dans un état excité S_2 supérieur au premier état excité S_1 .

4.1.1.3 Relaxation vibrationnelle et conversion interne.

Une conversion interne est une transition à énergie constante d'un état électronique excité (à son état vibrationnel fondamental) vers un état électronique inférieur et excité vibrationnellement.

La relaxation (ou l'excitation) vibrationnelle correspond à la diminution (ou l'augmentation) de l'amplitude du mouvement de vibration inter-noyaux. A part sous pression très restreinte, l'énergie vibrationnelle de la molécule est très vite transférée, par collisions, aux molécules avoisinantes qui la convertissent en énergie de translation ou de vibration, c'est-à-dire une augmentation d'énergie interne. Il y a donc une légère élévation de température du milieu.

Ces deux processus, relaxation vibrationnelle et conversion interne, sont souvent associés car ils sont les concurrents directs des émissions radiatives. Nous ne ferons plus, par la suite, de distinction entre les deux phénomènes, que nous engloberons sous le terme relaxation vibrationnelle.

La rapidité d'un tel phénomène est directement liée à l'amplitude énergétique du saut à effectuer. Plus le saut d'énergie est faible, plus la relaxation vibrationnelle est rapide, et inversement. Or, à quelques exceptions près, l'écart énergétique entre les différents états électroniques (X_n et X_{n+1}) diminue avec n , par conséquent la relaxation vibrationnelle devient un phénomène de plus en plus lent au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'état fondamental.

Ainsi, l'électron, par le jeu de la relaxation vibrationnelle, va rejoindre le plus bas niveau vibrationnel du plus bas des états excités : il se retrouve donc en S_1 . Notons à ce stade, que pour des molécules où les niveaux vibrationnels de S_0 se chevauchent avec S_1 , l'électron peut retomber en S_0 uniquement par le biais de ce processus. Dans notre cas, nous admettons que la différence énergétique entre l'état S_1 et le plus haut

niveau vibrationnel de l'état fondamental est assez conséquente pour que la fluorescence devienne compétitive avec la relaxation vibrationnelle et la conversion interne, qui est toujours un chemin possible de S_1 vers S_0 .

4.1.1.4 Le croisement intersystème et la phosphorescence.

Le croisement intersystème est une transition d'un état singulet (S) à un état triplet (T). En principe, une telle transition est interdite pour des raisons de conservation de spin, mais est en fait rendue possible par de fortes interactions spin-orbite. Ce phénomène a une constante de vitesse comparable à la conversion interne, et est très largement favorisé par la présence d'atomes lourds dans la structure moléculaire. Malheureusement, les règles de sélection font que cette transition est des plus communes.

L'électron en S_1 , par croisement intersystème, se retrouve dans un état triplet T_1 , et par le biais de la relaxation vibrationnelle rejoint le plus bas niveau de T_1 . Il se désexcite ensuite en émettant un photon : c'est la phosphorescence. Mais comme l'électron possède le même spin que celui resté à l'état fondamental, il doit en même temps changer de spin. C'est sur ce changement de spin que se fait la distinction entre phosphorescence et fluorescence. Ceci fait que la phosphorescence est un chemin de désexcitation très lent, et confère à l'état triplet T_1 une durée de vie très longue, ce qui n'est finalement pas à son avantage dans le cadre de la compétition au retour le plus rapide à l'état fondamental. Les collisions avec l'environnement de la molécule seront nombreuses, au vue du temps de vie de cet état, et ainsi il est très difficile d'observer la phosphorescence dans un milieu liquide. C'est pour cela que celle-ci s'observe génériquement dans les solides.

4.1.1.5 La fluorescence.

Jusqu'ici, les sauts énergétiques étaient si faibles que la fluorescence n'était pas un chemin de désexcitation très prisé. Cependant, l'électron arrivé en S_1 doit effectuer une transition très énergétique, ce qui diminue la constante de vitesse des phénomènes jusqu'alors décrits (croisement intersystème, relaxation vibrationnelle et conversion interne), et rend la fluorescence compétitive.

Donc, au stade où en est l'électron (en S_1), le chemin le plus rapide ($10^{-8}s$) de désexcitation pour rejoindre le niveau fondamental est la fluorescence. Il va retourner en S_0 en émettant un photon. Remarquons ici que la fluorescence prend toujours place à partir de l'état vibrationnel le plus bas de l'état excité : c'est la règle de Kasha, qui comme toute règle possède des exceptions. Des émissions de fluorescence seraient possibles à partir des niveaux électroniques supérieurs, mais sont peu probables aux vues des faibles écarts énergétiques, favorisant le chemin de la conversion interne et de la relaxation vibrationnelle.

4.1.1.6 Le « quenching », ou l'effet de l'environnement.

On regroupe sous le nom de « quenching » tous les processus, liés à l'environnement de la molécule, qui entrent en compétition avec la fluorescence. C'est un terme assez générique, dont l'emploi a tendance à être subjectif, un peu comme la différence entre

le bruit et la musique : cela dépend en fait des grandeurs recherchées par le biais de la fluorescence.

L'environnement peut modifier la fluorescence via deux grands processus de quenching :

- En amont de la formation de l'état excité : l'environnement peut modifier l'état énergétique de la molécule, et ainsi changer sa configuration électronique, vibrationnelle ou rotationnelle. C'est le « quenching statique ».
- En aval de la formation de l'état excité : cela implique une autre molécule, qui, soit par voie collisionnelle, soit par transfert d'énergie par résonance, va désactiver l'état excité. C'est le « quenching dynamique ».

Le processus général du quenching dynamique peut être décrit par la réaction (4.1) où M^* est la molécule excitée, et Q le « quencher ».



Le quenching a le potentiel d'agir sur toutes les caractéristiques de l'émission de fluorescence, par divers moyens d'action. En effet, la fluorescence dépend de manière plus ou moins forte des conditions physico-chimiques de l'environnement de la molécule. Des changements plus ou moins marqués peuvent se manifester sous l'effet de certains facteurs. Pour ne citer que les plus courants, notons le pH, la température, la viscosité, la présence d'ions ou de radicaux libres, le potentiel électrique, ou les éventuelles interactions avec d'autres molécules. Ce comportement est mis à profit entre autres pour la détermination de gradients de température ou la concentration en ions, particulièrement dans le domaine de la biologie.

4.1.1.7 Photo-blanchiment et photo-dégradation.

Suite à son irradiation, une molécule à l'état excité a tendance à être chimiquement plus réactive. Il s'en suit une possibilité accrue de réactions avec les molécules avoisinantes, conduisant à l'obtention de « photo-produits » n'ayant pas les caractéristiques de la molécule fluorescente de départ. Ceci se traduira par un déclin progressif de l'intensité de fluorescence de l'échantillon irradié. C'est le processus de « photo-blanchiment ».

Ce comportement devra être pris en compte dans le choix des particules fluorescentes, car toutes ne sont pas sensibles au photo-blanchiment de la même façon, mais aura également une influence sur le choix de l'intensité d'excitation, car plus celle-ci sera grande, plus le phénomène sera prononcé. A noter que pour de fortes intensités d'excitation, des problèmes liés à l'échauffement du milieu pourront apparaître, comme par exemple la dégradation thermique des molécules. Ce processus de « photo-dégradation » sera plus ou moins prononcé selon le type de particule fluorescente, mais également selon l'intensité et la durée de l'excitation.

4.1.2 Les paramètres qui en découlent.

4.1.2.1 Le rendement quantique de fluorescence Φ .

La première constatation à laquelle nous sommes amenés est la suivante : tous les photons absorbés ne donneront pas lieu à l'émission de fluorescence. Ainsi, on peut définir un rendement de fluorescence, nommé efficacité quantique ou rendement quantique, exprimé de façon très simple par l'équation (4.2). Il est la mesure de l'efficacité du processus d'émission d'un photon.

$$\Phi = \frac{\text{nombre de photons émis par fluorescence}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad (4.2)$$

On a donc de fait toujours $\Phi \leq 1$, et ce rendement varie évidemment d'une molécule à une autre, car il est en partie lié à la structure moléculaire.

A noter que l'efficacité quantique est indépendante de la longueur d'onde absorbée : en effet, celle-ci n'influera que sur le niveau excité atteint par l'électron. Il rejoint ensuite le premier niveau vibrationnel de S_1 , et c'est « à partir de là » que l'efficacité quantique intervient.

4.1.2.2 Le décalage de Stokes.

On constate, dans le diagramme de Jablonski (voir figure 4.1), que la relaxation vibrationnelle et la conversion interne créent une perte d'énergie par rapport à celle du photon absorbé. L'énergie étant moindre au moment de l'émission d'un photon par fluorescence, la longueur d'onde du signal de fluorescence sera toujours plus grande que la longueur d'onde à laquelle l'absorption a eu lieu.

Ce décalage entre fréquence absorbée et fréquence ré-émise offre un avantage : on peut aisément, à l'aide d'un filtre, séparer le signal d'excitation du signal de fluorescence, et ainsi obtenir un niveau signal sur bruit avantageux. Il est donc intéressant d'avoir un décalage de Stokes assez conséquent. Toutefois, un décalage trop important se fera au détriment du signal de fluorescence.

4.1.2.3 Les spectres d'absorption et d'émission.

Le spectre d'absorption ou d'excitation, voir figure 4.2, est constitué par la somme des raies, ou transitions possibles, que la molécule peut absorber. Évidemment, à chaque transition correspond une probabilité, une efficacité d'absorption en quelque sorte. Ces spectres doivent être considérés en terme de distribution de probabilité de transition et sont, à l'effet de l'environnement près, caractéristiques de la structure énergétique de la molécule.

Les différents niveaux (électroniques, vibrationnels et rotationnels) étant extrêmement proches, le spectre d'absorption, qui est un spectre de raies, apparaît comme un spectre continu d'une part du fait de la faible différence énergétique entre deux niveaux excités, d'autre part du fait de la largeur de raies, liée à la température.

De plus, ces spectres présentent souvent un « effet miroir » entre absorption et émission. Ceci tient au fait que dans les premiers niveaux excités, les écarts énergétiques entre chaque niveau sont quasi-identiques.

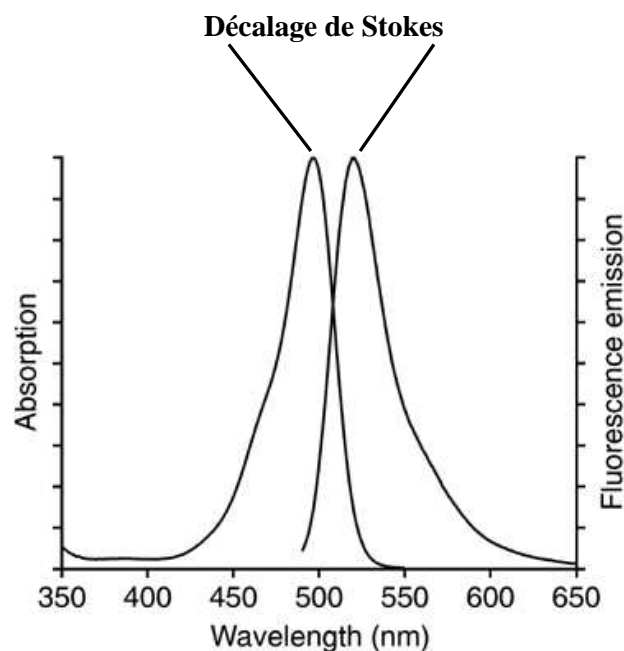


Fig. 4.2: Spectre de la Rhodamine 110, dans un solvant à pH 7. On y voit le décalage de Stokes, situés entre les longueurs d'onde centrale d'absorption et d'émission. Remarquons que les spectres se chevauchent, ce qui traduit la possibilité de ré-absorption d'un photon émis. D'après <http://probes.invitrogen.com>.

Les fournisseurs de molécules fluorescentes, en général, donnent peu d'informations. Heureusement, on y trouve au moins le minimum, à savoir :

- Le rendement quantique de fluorescence Φ .
- Les longueurs d'ondes absorbées.
- Les longueurs d'ondes de fluorescence.
- Le décalage de Stokes.

Le choix des molécules fluorescentes se fera en premier lieu sur ces informations, puis d'autres contraintes viendront s'ajouter.

4.2 Les nanoparticules de semiconducteurs : des traceurs fluorescents prometteurs.

Il existe une alternative à la fluorescence des atomes ou molécules présents dans le système à étudier : on ensemence. Rappelons quelques propriétés constitutives d'un bon ensemencement :

- Suivre l'écoulement (toutefois, pas dans notre cas).
- Être représentatif de la situation modélisée.
- Ne pas influencer le système, ou très peu.

Afin de satisfaire à ces exigences, on a le choix : molécules ou nanoparticules. En effet il existe 3 types de traceurs fluorescents.

4.2.1 Différents types de traceurs.

Les traceurs fluorescents, très nombreux, présentant des caractéristiques aussi variées que leurs champs d'applications, peuvent être répartis en trois classes :

- **Les marqueurs organiques biologiques** : ces molécules sont présentes dans divers organismes vivants, et l'une d'elle, la plus célèbre, est issue d'une méduse. C'est la GFP, Green Fluorescent Protein. La séquence ADN de cette protéine a été entièrement décodée, ce qui en fait une des plus populaires dans le domaine de l'imagerie biologique. Cette classe de marqueurs a pour avantage de ne pas être toxique. Mais c'est une classe de matériel sensible, qui risque de se dégrader très vite sous l'effet des ultrasons.
- **Les marqueurs organiques synthétiques** : fluorescéine, rhodamine et cyanine sont les plus connus. Leur efficacité quantique est bonne, mais le principal problème lié à leur utilisation est leur faible résistance au photo-blanchiment, excepté les colorants laser.
- **Les marqueurs inorganiques** : c'est une nouvelle classe de marqueurs. Ils sont apparus il y a peu de temps avec l'avènement des nanotechnologies. Ce sont des nanocristaux de semi-conducteurs ou des nanoparticules métalliques. C'est cette classe de traceurs que nous avons choisi d'utiliser pour notre expérimentation.

4.2.2 Les nanocristaux de semi-conducteurs.

Synthétisés pour la première fois en 1993 [MURRAY *et al.*, 1993], ces nanocristaux font l'objet de toutes les attentions. Ils sont actuellement en train de révolutionner l'imagerie biomédicale. Cet engouement est motivé par leur capacité à s'affranchir de certaines problématiques connues avec les autres types de traceurs. En effet, ils offrent une résistance accrue au photo-blanchiment, et simplifient la visualisation simultanée de traceurs de différentes couleurs.

4.2.2.1 Des propriétés optiques liées à la taille.

Les nanocristaux de semi-conducteurs sont typiquement constitués de quelques centaines à quelques milliers d'atomes arrangés selon un ordre cristallin. A cette échelle, les propriétés optiques sont différentes de l'état massif. Par exemple, le Sélénium de Cadmium CdSe, sous éclairage ultraviolet, fluoresce dans le proche infrarouge à l'état massif. Mais des nanocristaux de CdSe de 3 nm de diamètre fluorescent dans le vert. En augmentant leur taille, on retrouve la fluorescence de l'état massif.

C'est le « confinement quantique » des charges qui est à l'origine de ce comportement exotique. Une caractéristique des matériaux semi-conducteurs est leur largeur de bande interdite (band gap), différenciant la bande conductrice de la bande de valence. Dans leur état « massif », les bandes de conduction et de valence sont constituées d'un continuum de niveaux d'énergies. Lors de l'absorption d'un photon, un électron de la bande de valence passera dans la bande de conduction, laissant un « trou » dans la bande de valence. Cet électron et le trou laissé vont s'apparier par interaction coulombienne pour former un état lié. Cette paire électron-trou, analogue à un atome d'hydrogène, est appelée exciton, et est caractérisé par un rayon de Bohr qui dépend

du semi-conducteur. Pour le CdSe, ce rayon est de l'ordre de 5,6 nm. Si le cristal est plus petit que ce rayon, on dit qu'il y a confinement fort des porteurs de charge. L'électron, retournant dans la bande de valence, émettra un photon correspondant à la largeur de bande interdite.

Si on diminue la taille du cristal de semi-conducteur, on va briser le continuum d'énergie qui forme les bandes de valence et de conduction. Les orbitales « réapparaissent », bien séparées. Et ceci s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Ainsi, plus le cristal sera petit, plus il faudra d'énergie pour faire passer un électron au delà de cette barrière. Ce qui induit que plus le cristal sera petit, plus sa fluorescence sera décalée vers les fortes énergies (bleu). Ceci est mis en avant par la figure 4.3.

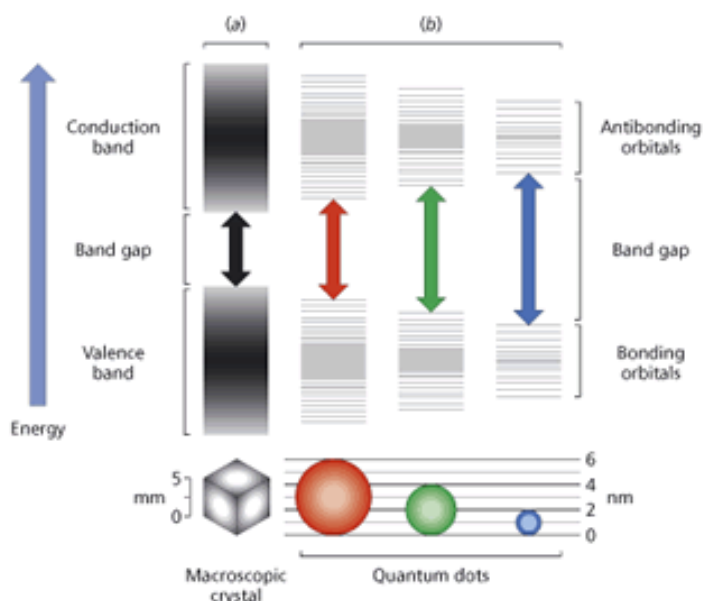


Fig. 4.3: Illustration de la différence entre l'état macroscopique, où les bandes de valence et de conduction sont constituées d'un continuum de niveaux, et les nanocristaux où les niveaux sont discrétisés. Cette discrétisation induit une augmentation de la largeur de bande interdite, décalant ainsi la fluorescence vers les hautes énergies. Schéma extrait du site <http://www.chemsoc.org/>.

La gamme de taille où ces effets de confinement quantique se font ressentir se situe en dessous de 10 nm. Ces effets dépendent aussi fortement du matériau utilisé, comme le montre la figure 4.4.

4.2.2.2 Constitution des nanocristaux de semi-conducteurs.

On vient de voir que la taille de tels nanocristaux s'étale de 1 à 5 nm. Les « quantum dots » sont composés d'autres constituants, qui ne participent pas directement à l'émission de lumière, mais optimisent son efficacité quantique ou fonctionnalisent sa surface afin de leur conférer des propriétés hydrophiles ou hydrophobes, les conjuguer avec certaines protéines... Ainsi, leur taille finale sera supérieure à celle de la partie optiquement active, comme le montre la figure 4.5.

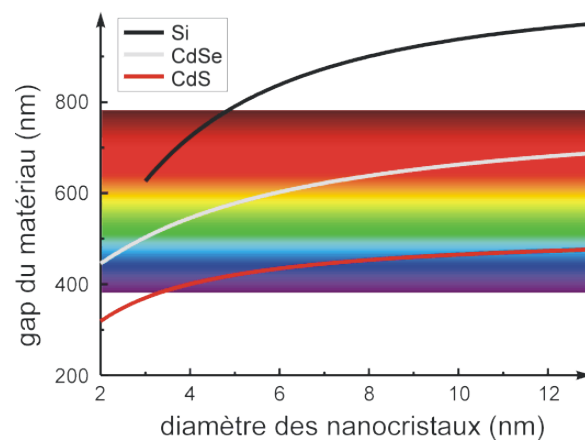


Fig. 4.4: Variation de la largeur de bande interdite en fonction de la taille et pour différents matériaux semi-conducteurs. On voit que le CdSe se prête particulièrement bien aux applications nécessitant des longueurs d'onde de fluorescence dans le visible. Schéma extrait du site <http://pcml.univ-lyon1.fr>.

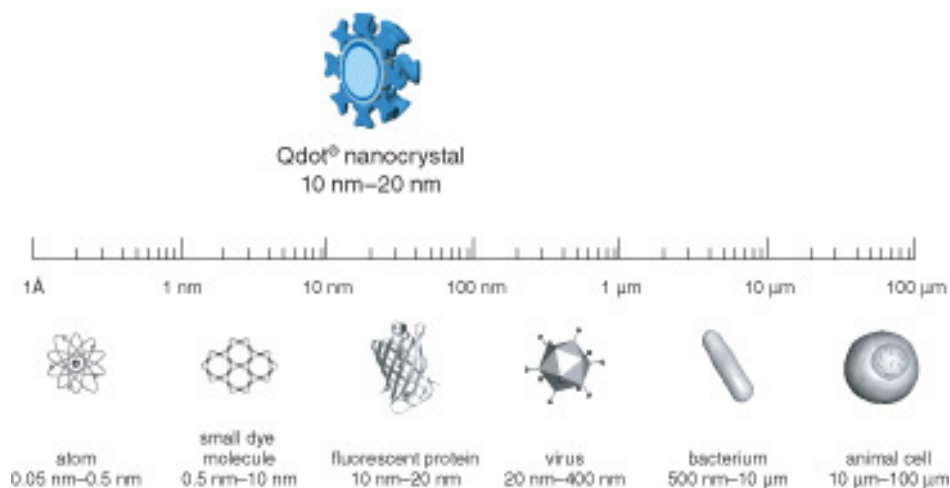


Fig. 4.5: Ordre de grandeur des nanocristaux de semi-conducteurs. D'après <http://probes.invitrogen.com/>.

4.2.2.3 Des spectres absorption / fluorescence avantageux.

Comme nous l'avons vu, en fonction de leur taille, la fluorescence sera décalée. Mais l'absorption est également influencée. En fait, un des avantages majeurs de ces traceurs est le chevauchement de leurs spectres d'absorption, permettant ainsi d'exciter toutes les gammes de taille à l'aide d'une seule et même source lumineuse : ceci s'avère difficile avec les autres classes de traceurs. La figure 4.6 présente le spectre d'absorption de différents quantum dots, et la figure 4.7 la fluorescence de ces mêmes quantum dots.

4.2.2.4 Autres propriétés intéressantes.

Outre celles déjà précitées, les quantum dots offrent une section efficace d'absorption très grande relativement aux autres traceurs, pour des efficacités quantiques semblables. Ainsi, les utiliser nous permettra d'obtenir une intensité de fluorescence accrue. Un autre aspect, cette fois lié à notre expérimentation, nous a poussé à les choisir : leur masse. En effet, contrairement à des molécules, trop petites et trop légères, ces quantum dots devraient être aisément ségrégés par la bulle de cavitation, du fait de leur fort β (paramètre de ségrégation développé dans 3.1.1).

4.3 La loi de Beer-Lambert.

Nous effectuons ici un petit retour sur le phénomène donnant naissance à la fluorescence : l'absorption d'un photon. La figure 4.8 représente une schématisation d'un volume d'épaisseur infinitésimale dx soumis à un flux de photons. Par suite d'absorption de certains photons par les particules, le flux sortant sera moindre.

Exprimons la probabilité d'une interaction (absorption) photon / particule dans le volume Sdx de la figure 4.8 :

$$p = \frac{\sigma}{S}n \quad (4.3)$$

$$= \frac{\sigma}{S}CSdx \quad (4.4)$$

$$= \sigma Cdx \quad (4.5)$$

Avec :

σ	Section efficace d'absorption	[m ²]
S	Surface de la zone exposée au flux de photons	[m ²]
n	Nombre de particules dans l'élément de volume	[particules]
C	Concentration en particules	[particules.m ⁻³]
p	Probabilité d'absorption	[1]

On peut donc relier le flux sortant au flux entrant par :

$$N(x + dx) = N(x) [1 - \sigma Cdx] \quad (4.6)$$

Le taux de photons absorbé est alors :

$$\frac{N(x + dx) - N(x)}{N(x)} = -\sigma Cdx \quad (4.7)$$

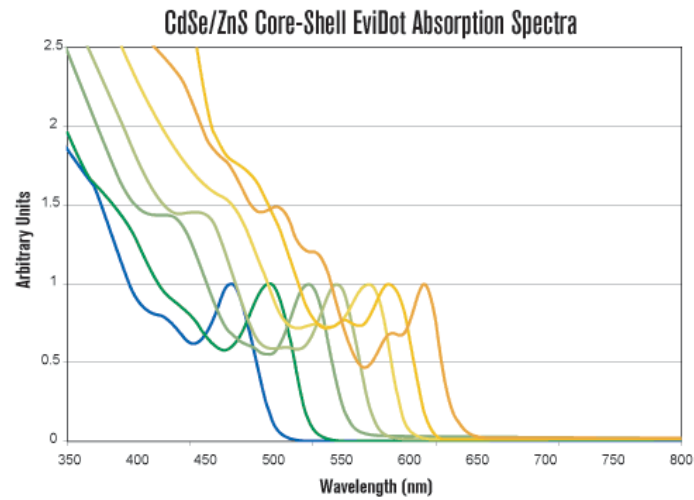


Fig. 4.6: Spectres d'absorption de quantum dots de différentes tailles. On voit qu'il est aisé de leur trouver une gamme d'excitation commune. Schéma extrait du site <http://www.evidenttech.com/>.

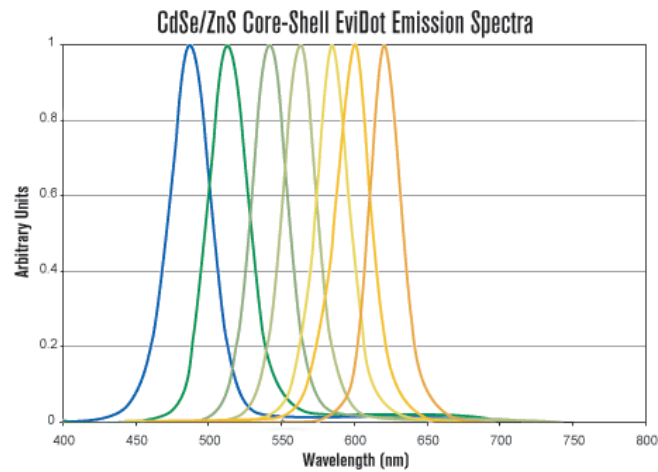


Fig. 4.7: Spectre d'émission de quantum dots de différentes tailles. Les pics de fluorescence sont étroits, et il devient simple de séparer les émissions des différentes tailles de quantum dots à l'aide de filtres, ou alors de faire de l'imagerie « couleur ». Schéma extrait du site <http://www.evidenttech.com/>.

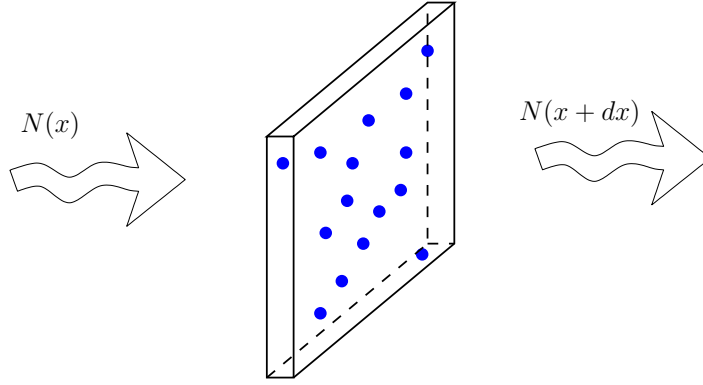


Fig. 4.8: Soit un volume, de section S , de largeur dx , soumis à un flux de photons N . Il entre $N(x)$ photons, et en ressort, suite à l'absorption d'une partie du rayonnement par les particules (petites billes) présentes dans le volume, un flux $N(x + dx)$.

Si l'on intègre sur un chemin de longueur L , on obtient :

$$\int_0^{N(L)} \frac{dN}{N} = - \int_0^L \sigma C dx \quad (4.8)$$

$$\ln \frac{N(L)}{N(0)} = -\sigma C L \quad (4.9)$$

$$N(L) = N(0)e^{-\sigma C L} \quad (4.10)$$

$$N(L) = N(0)e^{-\sigma N_A C L} \quad (4.11)$$

Avec :

N_A	Nombre d'Avogadro	[particules.mol ⁻¹]
C	Concentration molaire	[mol.m ⁻³]
L	Longueur du trajet optique	[m]

Or, $\sigma N_A = \epsilon$, et on peut relier le flux à l'intensité par $N(x) = I(x)S(x)$. On retrouve la loi de Beer-Lambert, qui prévoit une décroissance exponentielle de la lumière qui traverse parcourt un trajet de longueur L :

$$I(L) = I(0)e^{-\epsilon C L} \quad (4.12)$$

Avec :

I	Intensité lumineuse	[photons.m ² .s ⁻¹]
ϵ	Absorption molaire	[M ⁻¹ .m ⁻¹]

La loi de Beer-Lambert 4.12 nous permet ainsi de connaître le nombre de photons absorbés au cours du trajet lumineux, qui est en relation directe avec la concentration molaire de particules présentes dans le milieu traversé. Il est cependant une limitation inhérente à la décroissance exponentielle de cette loi : pour les concentrations trop élevées, ou bien pour des trajets optiques trop longs, la dynamique de signal de fluorescence est trop importante et engendre des problèmes de résolution. L'absorption baisserait fortement car le signal d'excitation décroîtrait au cours de sa propagation.

Ainsi, on utilise généralement cette loi pour des concentrations n'absorbant que très peu le signal : l'intensité d'entrée est très peu différente de celle de sortie.

CHAPITRE 5

Faisceaux gaussiens et optique matricielle.

Ce chapitre, grandement inspiré de [SIEGMAN, 1986; ALDA, 2003], est dédié à mettre en place les différents outils théoriques nécessaires à la modélisation de l'évolution d'un faisceau laser, qui nous seront nécessaires pour le dimensionnement de l'expérimentation. Par le biais de l'optique géométrique, nous introduirons les matrices ABCD, très utilisées pour représenter la propagation de faisceaux gaussiens à travers des chaînes d'éléments optiques. L'optique géométrique ne prenant pas en compte les effets de la diffraction, nous introduirons le rayon de courbure complexe, qui, couplé au formalisme ABCD, permet de modéliser la propagation d'un faisceau gaussien, un laser. Il est à noter que les développements présentés concernent une onde de lumière cohérente, et monochromatique. Puis, nous approcherons le phénomène de manière plus intuitive.

5.1 Optique géométrique et matrices ABCD.

5.1.1 Optique géométrique paraxiale et transformations.

Considérons, comme schématisé figure 5.1, un faisceau de lumière qui se propage le long d'une direction \vec{z} , avec un déplacement par rapport à l'axe optique $r(z)$ et une pente $dr/dz = r'(z)$.

Si ce « rayon » se propage dans un espace libre, l'évolution de ses coordonnées se fera selon :

$$\begin{cases} r_2 = r_1 + L \frac{dr_1}{dz} \\ \frac{dr_2}{dz} = \frac{dr_1}{dz} \end{cases} \quad (5.1)$$

Supposons, comme schématisé sur la figure 5.2, que ce rayon traverse une lentille fine de focale f . Alors le rayon entrant et sortant seront reliés par :

$$\begin{cases} r_2 = r_1 \\ \frac{dr_2}{dz} = -\frac{1}{f}r_1 + \frac{dr_1}{dz} \end{cases} \quad (5.2)$$

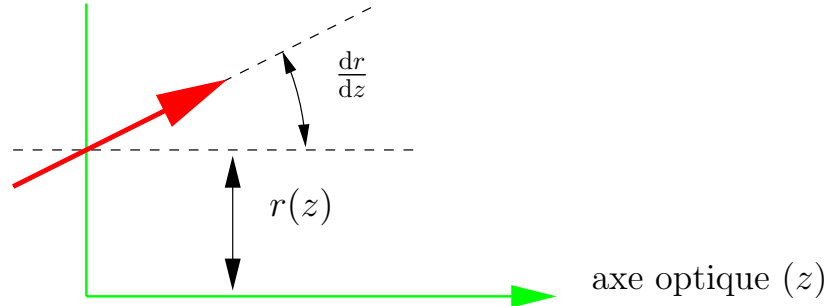


Fig. 5.1: Modélisation de la propagation d'un faisceau par « tracé de rayons » ou « ray tracing ». Le rayon, représentée par un vecteur sur le schéma, est représentative de la propagation du front d'onde d'un faisceau, et perpendiculaire à ce front. Il peut être caractérisé par une hauteur $r(z)$ par rapport à l'axe de propagation, ainsi que par une pente dr/dz . Modéliser la propagation d'un faisceau revient à propager plusieurs rayons, caractéristiques du faisceau, et voir leur évolution.

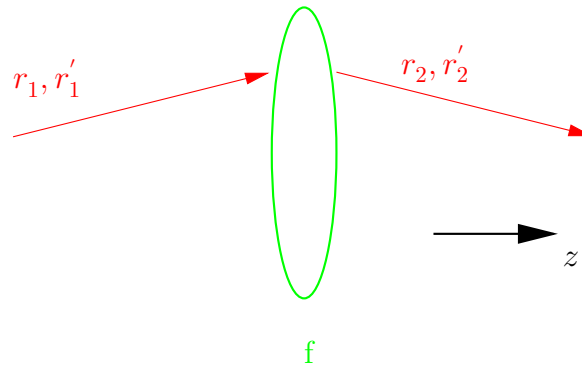


Fig. 5.2: Évolution d'un rayon, de hauteur r et pente r' , à la traversée d'une lentille fine convergente de focale f . On voit qu'il n'y a pas de discontinuité concernant la hauteur du faisceau, en revanche sa pente change.

Comme le montrent les équations 5.1 et 5.2, la propagation d'un rayon de lumière est une transformation linéaire. Cela ne vaut que dans le cadre de l'hypothèse paraxiale, c'est à dire pour de faibles pentes de rayons.

5.1.2 Matrices ABCD.

Afin de prendre en compte l'indice de réfraction, paramètre influençant grandement sa propagation, des milieux traversés par un rayon, redéfinissons la pente d'un rayon, en notation « réduite » :

$$r'(z) = n(z) \frac{dr(z)}{dz} \quad (5.3)$$

Ainsi, nous pouvons redéfinir et relier les rayons entrants et sortants d'un « élément optique », ou bien d'une propagation en milieu libre, par la transformation générale suivante :

$$\begin{cases} r_2 = Ar_1 + Br'_1 \\ r'_2 = Cr_1 + Dr'_1 \end{cases} \quad (5.4)$$

A , B , C et D sont des coefficients caractérisant les propriétés d'un élément optique quelconque. Il vient alors une écriture matricielle notée :

$$\begin{pmatrix} r_2 \\ r'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r'_1 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Le tableau suivant donne quelques exemples de matrices ABCD :

Propagation sur un trajet L , dans un milieu d'indice n	$\begin{pmatrix} 1 & L/n \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
Lentille de focale f ($f > 0$ si convergente, $f < 0$ si divergente)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{pmatrix}$
Changement de milieu de propagation	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & n_1/n_2 \end{pmatrix}$

5.1.3 Matrices ABCD et systèmes optiques.

L'avantage de ce formalisme ABCD est qu'il permet de modéliser un système optique complet, composé de plusieurs éléments, en multipliant les matrices correspondantes de chaque élément. Attention toutefois à l'ordre : il est inversé par rapport à celui des éléments.

Supposons un système composé de n éléments, le rayon r_0 entre dans le système, et le rayon r_n en sort. La matrice globale M_{TOT} du système est donnée par :

$$r_n = M_n M_{n-1} \dots M_2 M_1 r_0 = M_{\text{TOT}} r_0 \quad (5.6)$$

Ainsi, M_{TOT} décrit la propagation du faisceau à travers le système complet.

5.1.4 Formalisme ABCD et ondes sphériques.

Dans le cadre de l'hypothèse paraxiale, l'optique matricielle telle que décrite en amont, est un formalisme séduisant pour exprimer les lois de l'optique géométrique, mais elle est généralisable à la propagation des ondes sphériques.

Une onde sphérique idéale, de rayon de courbure R , peut être vue comme une collection de rayons divergents d'un point commun : le centre de courbure du front d'onde C .

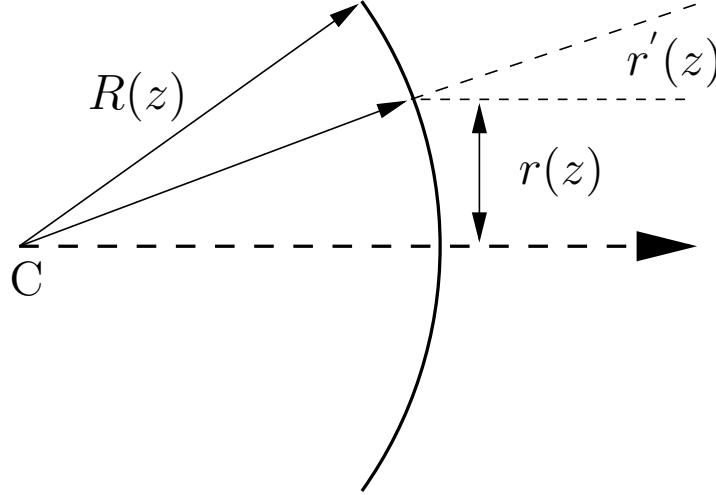


Fig. 5.3: Front d'une onde sphérique de centre de propagation C . Le rayon de courbure $R(z)$ peut alors modéliser l'évolution de l'onde. Les rayons équivalents à cette onde seront prises normales à ce front, et présenteront plusieurs valeurs de $r(z)$ et $r'(z)$.

D'après la figure 5.3, on a :

$$r'(z) = n(z) \frac{dr(z)}{dz} \approx \frac{n(z)r(z)}{R(z)} \quad (5.7)$$

D'où l'on tire :

$$R(z) = \frac{n(z)r(z)}{r'(z)} \quad (5.8)$$

Des valeurs positives de R indiquent une onde divergente, alors que des valeurs négatives indiquent une onde convergente.

Supposons un front d'onde sphérique, de rayon de courbure R_1 , entrant dans un système optique caractérisé par sa matrice ABCD. Alors le front d'onde émergent R_2 du système sera relié à R_1 par :

$$\frac{R_2}{n_2} = \frac{r_2}{r'_2} = \frac{Ar_1 + Br'_1}{Cr_1 + Dr'_1} = \frac{A\left(\frac{R_1}{n_1}\right) + B}{C\left(\frac{R_1}{n_1}\right) + D} \quad (5.9)$$

En utilisant la notation réduite $\hat{R}(z) = R(z)n(z)$, on obtient :

$$\hat{R}_2 = \frac{A\hat{R}_1 + B}{C\hat{R}_1 + D} \quad (5.10)$$

5.1.5 Éléments optiques astigmatiques.

Pour de tels éléments, la matrice ABCD n'a pas la même valeur selon le plan de propagation. C'est le cas lorsqu'on utilise des lentilles cylindriques. Ainsi, si l'axe optique de chaque élément est aligné avec l'axe de propagation, on pourra traiter le problème de manière indépendante, selon le plan pris en compte. Le système optique sera alors modélisé par un enchaînement de matrices différentes les unes des autres selon le plan dans lequel on se place.

5.2 Équation d'onde et faisceaux gaussiens.

Afin de prendre en compte les effets de la diffraction, nous allons nous attarder sur l'aspect ondulatoire de la lumière.

5.2.1 Équation d'onde paraxiale.

L'optique géométrique ne prenant pas en compte la diffraction, elle prévoit la focalisation d'un faisceau en un point infiniment petit. La diffraction de la lumière interdit cela et la modélisation d'un faisceau réel nécessite le recours à l'aspect ondulatoire de la lumière.

Le champ électromagnétique se propageant dans le vide, ou dans un milieu homogène et isotrope, est gouverné par :

$$[\nabla^2 + k^2] \tilde{E}(x, y, z) = 0 \quad (5.11)$$

Avec :

\tilde{E}	Champ électromagnétique	$[\text{V.m}^{-1}]$
k	Vecteur d'onde	$[\text{m}^{-1}]$

Le faisceau se propageant selon \vec{z} , la première dépendance spatiale de \tilde{E} variera en e^{-jkz} . Cette évolution exponentielle a une période spatiale égale à la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ dans la direction \vec{z} .

En revanche, la variation selon \vec{x} et \vec{y} , décrivant l'enveloppe du faisceau, sera plus lente en regard de l'évolution selon \vec{z} . Ainsi, nous décomposerons selon :

$$\tilde{E}(x, y, z) \equiv \tilde{u}(x, y, z)e^{-jkz} \quad (5.12)$$

Avec :

\tilde{u}	Profil transversal du faisceau	$[\]$
-------------	--------------------------------	---------

On peut alors ré-écrire (5.11) sous la forme :

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial z^2} - 2jk \frac{\partial \tilde{u}}{\partial z} = 0 \quad (5.13)$$

Or, nous avons supposé que la variation de \tilde{u} selon \vec{z} sera négligeable devant les autres termes. Ceci nous conduit à écrire l'équation d'onde paraxiale :

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial y^2} - 2jk \frac{\partial \tilde{u}}{\partial z} = 0 \quad (5.14)$$

5.2.2 Validité de l'hypothèse paraxiale.

L'équation d'onde paraxiale fournit une bonne description de la propagation des faisceaux laser sous restriction que les angles par rapport à l'axe optique ne dépassent pas 0.5 rad, soit environ 30 °, sans quoi l'hypothèse paraxiale est mise en défaut. Matériellement, cela revient à utiliser des lentilles de grandes focales.

5.2.3 Onde sphérique paraxiale.

Une solution exacte de l'équation d'onde (5.11) est l'onde sphérique divergente (avec comme point source (x_0, y_0, z_0)). Cette onde, sous l'approximation paraxiale, est donnée par :

$$\begin{aligned} \tilde{E}(x, y, z) &= \frac{1}{z - z_0} \exp \left[-jk(z - z_0) - jk \frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{2(z - z_0)} \right] \\ \text{ou} \\ \tilde{u}(x, y, z) &= \frac{1}{z - z_0} \exp \left[-jk \frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{2(z - z_0)} \right] \exp[jkz_0] \end{aligned} \quad (5.15)$$

(5.15) est l'« onde sphérique paraxiale », solution analytique exacte de l'équation d'onde paraxiale (5.14). Il est à noter qu'une telle onde ne peut modéliser un faisceau réel. Son amplitude ne décroît pas en s'éloignant de l'axe optique : elle posséderait donc une énergie infinie !

5.2.4 Le rayon de courbure complexe q .

Commençons tout d'abord par placer le point source de l'onde sphérique (5.15) sur l'axe optique, et ainsi $x_0 = y_0 = 0$. Afin de s'affranchir des limitations de l'onde sphérique paraxiale, on peut remplacer le terme z par une fonction de z : $q(z)$. En l'injectant dans (5.15), on trouve $q'(z) = 1$, et donc :

$$q(z) = q_0 + z - z_0 \quad (5.16)$$

Avec :

$$\begin{array}{ll} q(z) & \text{Rayon de courbure complexe en } z \quad [\text{ m }] \\ q_0 & \text{Rayon de courbure complexe en } z = z_0 \quad [\text{ m }] \end{array}$$

L'équation 5.15 devient :

$$\tilde{u}(x, y, z) = \frac{1}{q(z)} \exp \left[-jk \frac{x^2 + y^2}{2q(z)} \right] \quad (5.17)$$

En séparant $1/q(z)$ comme suit :

$$\frac{1}{q(z)} \equiv \frac{1}{q_r(z)} - j \frac{1}{q_i(z)} \quad (5.18)$$

Il vient :

$$\tilde{u}(x, y, z) = \frac{1}{q(z)} \exp \left[-jk \underbrace{\frac{x^2 + y^2}{2q_r(z)}}_A - k \underbrace{\frac{x^2 + y^2}{2q_i(z)}}_B \right] \quad (5.19)$$

Les termes de l'exponentielle de l'équation 5.19 peuvent être explicités :

A : terme de variation transverse de l'onde.

B : terme de variation d'amplitude. C'est la « taille » du faisceau. Ce terme règle le problème de l'énergie infinie évoquée en début de paragraphe.

Ce modèle est fréquemment employé pour modéliser la propagation d'un faisceau gaussien réel, comme celui d'un laser par exemple. On utilise alors la formulation suivante, plus explicite :

$$\tilde{u}(x, y, z) = \frac{1}{q(z)} \exp \left[-jk \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} - \frac{x^2 + y^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (5.20)$$

Avec :

$$\begin{array}{ll} R(z) & \text{Rayon de courbure de l'onde en } z \quad [\text{ m }] \\ \omega(z) & \text{Rayon du faisceau} \quad [\text{ m }] \end{array}$$

Un tel faisceau, en z , est alors entièrement déterminable à l'aide de 5.21 d'où l'on tire $R(z)$ et $\omega(z)$:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - j \frac{\lambda}{\pi \omega^2(z)} \quad (5.21)$$

Avec :

$$\lambda \quad \text{Longueur d'onde dans le média} \quad [\text{ m }]$$

Sa propagation selon l'axe \vec{z} est alors déterminée par :

$$q(z) = q_0 + z - z_0 \quad (5.22)$$

Tout comme pour le rayon de courbure réel R , on peut adopter une notation réduite $\hat{q} = q/n$. On a ainsi :

$$\frac{1}{\hat{q}(z)} = \frac{1}{\hat{R}(z)} - j \frac{\lambda_0}{\pi \omega^2(z)} \quad (5.23)$$

Avec :

$$\lambda_0 \quad \text{Longueur d'onde dans le vide} \quad [\text{ m }]$$

Le grand intérêt d'utiliser le rayon de courbure complexe vient de ce qu'il modélise bien la propagation de faisceaux gaussiens, et que le formalisme ABCD peut être appliqué de la même façon que dans le cadre de l'optique géométrique :

$$\hat{q}_2 = \frac{A\hat{q}_1 + B}{C\hat{q}_1 + D} \quad (5.24)$$

Nous utiliserons cette propriété dans le chapitre concernant le dimensionnement de notre expérimentation.

5.3 Propagation de faisceaux gaussiens.

5.3.1 Propagation en champ libre.

Nous allons ici expliciter un peu plus la propagation d'un faisceau gaussien. En mode d'émission TEM_{00} , le faisceau émis par un laser est une onde parfaitement plane, avec une répartition d'intensité présentant un profil gaussien.

Une première remarque concerne le rayon du faisceau : en effet, une répartition gaussienne ne présente pas de limite évidente. Ainsi, le rayon d'un faisceau gaussien est défini de manière arbitraire : c'est le lieu où l'intensité vaut $1/e^2$ l'intensité maximale, c'est-à-dire celle au centre du faisceau.

La figure 5.4 schématise un tel faisceau de lumière cohérente, issu d'un laser placé en z_0 . La limite spatiale, le diamètre, du faisceau est donnée par les deux hyperboles, et les fronts d'onde sont schématisés par les traits entre ces hyperboles. La répartition énergétique du faisceau est donnée par $|u(x)|$, en sortie de laser à gauche, et au bout d'une propagation en champ libre sur une longueur z , à droite. On voit que la répartition reste gaussienne.

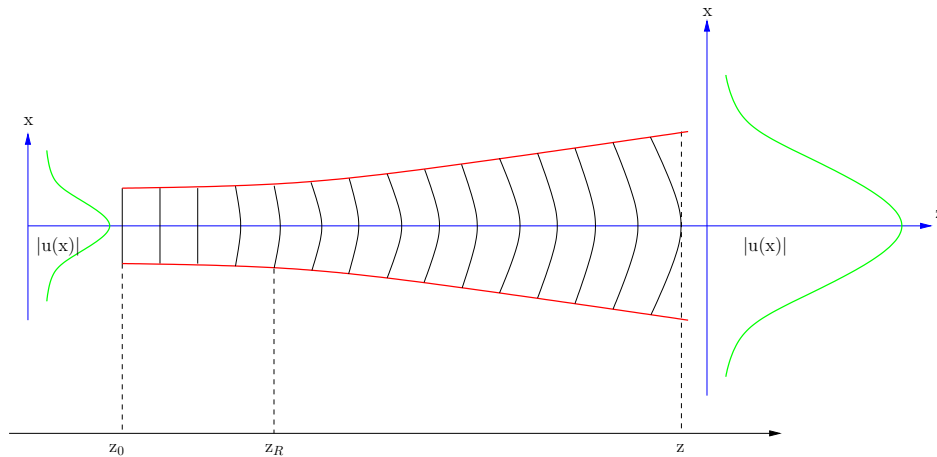


Fig. 5.4: Propagation d'un faisceau gaussien. A gauche, le faisceau en sortie de laser. Il présente une répartition transversale énergétique gaussienne (voir $|u(x)|$ tracé à gauche et à droite du schéma), et des fronts d'onde plans. Au fur et à mesure de sa propagation, le faisceau va diverger de plus en plus rapidement. Dans la zone de Rayleigh, z_R , le faisceau est collimaté, il ne diverge que très peu. Plus loin, l'onde plane a laissée place à une onde sphérique, dont la distribution énergétique au voisinage de l'axe est toujours une gaussienne. Les deux hyperboles encadrants les fronts d'onde sont la limite spatiale du faisceau : son diamètre.

La diffraction conduit irrémédiablement toute onde lumineuse à diverger. Ainsi, l'onde plane de départ va laisser place, au cours de la propagation, à une onde sphérique. Nous avons donc, au départ (en z_0), un front d'onde plan qui correspond à un rayon de courbure infini : $q(z_0)$ tel que défini par (5.21) est un imaginaire pur. On a alors :

$$\frac{1}{q(z_0)} = -j \frac{\lambda}{\pi \omega^2(z_0)} \quad (5.25)$$

Le point où le faisceau satisfait à cette égalité est appelé le « waist » : c'est le point de rayon minimum du faisceau. En ce lieu nous noterons ainsi :

$$q_0 = j \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (5.26)$$

Afin de modéliser la propagation du faisceau, on utilise l'équation (5.22) pour calculer $q(z)$. Or, pour en extraire des données « tangibles », il faut calculer $1/q(z)$ qui seul à une signification : rayon du faisceau, et rayon de courbure du front d'onde. En égalisant ensuite parties réelles et imaginaires, on obtient un jeu d'équations décrivant l'évolution du faisceau :

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right] \quad (5.27)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (5.28)$$

On peut alors ainsi tracer les deux hyperboles représentants l'enveloppe du faisceau, et les traits représentants les fronts d'onde, reproduisant ainsi la figure 5.4. L'évolution du faisceau donnée par (5.28) fait apparaître ce que l'on aurait pu suspecter avec la remarque suivante : le rayon de courbure du front d'onde R passe de l'infini en z_0 , à une valeur finie et croissante au loin. Il doit donc passer par un minimum, en $z = z_R$ localisé en :

$$z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (5.29)$$

Avec :

z_R Zone de Rayleigh [m]

Et on voit que z_R apparaît dans les équations (5.28). Nous les ré-écrivons donc ainsi :

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2} \quad (5.30)$$

$$R(z) = z + \frac{z_R^2}{z} \quad (5.31)$$

Quelle est l'interprétation physique de la zone de Rayleigh ? En remarquant que $\omega(z_R) = \omega_0 \sqrt{2}$, la zone de Rayleigh apparaît alors sous deux angles :

- C'est d'une part la zone dans laquelle on peut garder un faisceau collimaté, présentant donc une divergence quasi-nulle. Une fois cette zone dépassée, les effets de la diffraction se manifestent.
- D'autre part, c'est la distance que le faisceau doit parcourir depuis son « waist » pour doubler sa surface, ce qui est équivalent à multiplier son rayon par $\sqrt{2}$.

On voit que si la longueur d'onde n'est pas une variable de l'expérimentation, il suffit de fixer une seule des valeurs parmi le triplet (q, ω_0, R) pour que les autres en découlent. La propagation du faisceau est donc entièrement déterminée lors de l'application d'une seule contrainte. Ainsi, si l'on veut fixer le diamètre minimal ω_0 atteint par le faisceau, la zone de Rayleigh z_R en découle naturellement, et n'est donc pas une variable. Idem si l'on veut fixer la zone de Rayleigh, le diamètre minimal n'est plus une variable. De fait, selon l'application, il y a un choix, ou un compromis, à faire.

De plus, la zone de Rayleigh sépare l'axe de propagation en plusieurs zones, du point de vue de la courbure des fronts d'onde :

$$R(z) = \begin{cases} \infty & \text{pour } z \ll z_R \text{ dite « zone proche »} \\ 2z_R & \text{pour } z = z_R \\ z & \text{pour } z \gg z_R \text{ dite « zone lointaine »} \end{cases}$$

5.3.2 Focalisation d'un faisceau.

Plaçons maintenant une lentille convergente de focale f juste en sortie du laser. Le diamètre du faisceau est noté D , et les fronts d'onde sont parfaitement plans. Le passage à travers la lentille va transformer le rayon de courbure : il passe de l'infini (onde plane) à une valeur finie négative (onde sphérique convergente). Le faisceau va alors converger jusqu'à atteindre son « waist » ω_0 . Ensuite, la diffraction l'amènera à diverger. L'évolution du faisceau est symétrique par rapport au waist (figure 5.4).

La figure 5.5 schématise une telle situation (attention, les échelles sont différentes selon z et x).

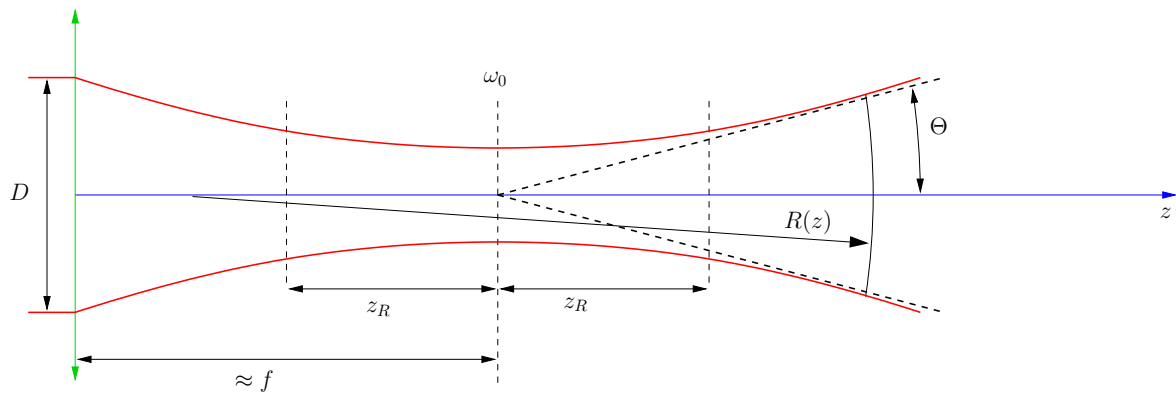


Fig. 5.5: Évolution d'un faisceau gaussien de diamètre D focalisé à l'aide d'une lentille fine convergente de focale f . Le faisceau converge vers son diamètre minimal, ω_0 , puis diverge sous l'effet de la diffraction. Attention, ce schéma ne prend nullement en compte l'échelle du phénomène !

On y voit le faisceau converger, puis diverger. Plusieurs remarques sur ce schéma :

- Le champ proche : la zone où le front d'onde est plan vaut $2z_R$, et sera appelée profondeur de champ. Au centre de cette zone, le « waist », où le faisceau est à son diamètre minimal. C'est la zone que l'on considère comme plan lorsque l'on parle de « plan laser » ou « nappe ».
- En champ lointain : la divergence du faisceau peut être approximée par l'angle Θ , donné par (5.32). L'optique géométrique peut suffire à décrire cette zone.
- Le rayon de courbure $R(z)$: le point source des fronts d'ondes est q . On le voit, il est décalé par rapport au lieu du « waist ». Ce décalage minime n'est à prendre en compte qu'aux environs du champ proche. C'est ce décalage qui permet le passage d'une onde plane à une onde sphérique. En champ lointain, on peut le négliger. L'évolution du rayon de courbure est donné par la figure 5.7.
- Le « waist » : le lieu de focalisation est à peu de chose près la distance focale de la lentille. Le décalage Δf du lieu de focalisation, généralement pris en compte au moment du réglage de l'expérimentation, et la valeur du diamètre du faisceau en ce point sont donnés par l'équation (5.33).

$$\Theta = \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad (5.32)$$

$$\omega_0 = \frac{\lambda f}{D} \quad (5.33)$$

$$\Delta f \approx \frac{z_R^2}{f} \quad (5.34)$$

L'équation (5.33) amène une remarque importante : plus l'on veut obtenir un « waist » faible, plus on doit augmenter le diamètre D du faisceau en entrée de lentille. Ainsi, il faut généralement utiliser un expandeur de faisceau, permettant d'augmenter le diamètre du faisceau du laser.

La figure 5.6 montre la distribution en intensité résultante de la focalisation d'un faisceau gaussien, tel que décrit dans ce chapitre. La zone d'intensité maximale possède une forme elliptique.

5.3.3 Cas d'un faisceau astigmatique.

Un faisceau astigmatique est un faisceau ne présentant pas les mêmes divergences et diamètres dans le plan normal à sa propagation. En fait, au lieu d'avoir un faisceau circulaire, nous avons un faisceau elliptique, ce qui est souvent obtenu lorsque l'on travaille avec des lentilles cylindriques, ou lorsque le faisceau est issu d'une diode laser. Le calcul de la propagation d'un tel faisceau se fait de la même manière que pour un faisceau circulaire, au détail près que les calculs se font séparément pour les deux directions définissant le plan de propagation. On peut alors adapter le formalisme ABCD à cette situation en passant de matrices 2x2 à des tenseurs 4x4, ou tout simplement garder celui présenté plus haut, et mener les calculs séparément pour chaque direction, ce que nous choisirons.

La figure 5.8 montre la focalisation d'un faisceau astigmatique. On y voit la forme elliptique du faisceau de départ, et le « plan laser » formé au point de focalisation,

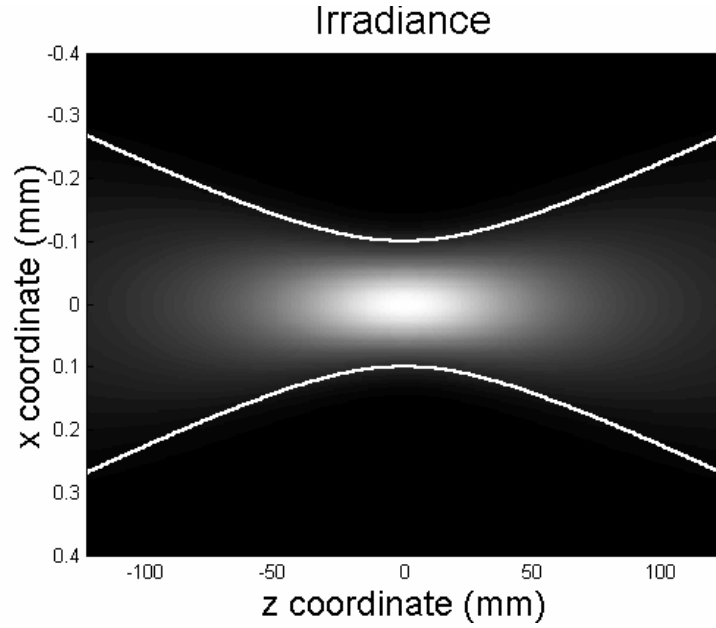


Fig. 5.6: Distribution de l'intensité d'un faisceau gaussien focalisé. Plus la zone est claire, plus l'intensité est grande. D'après [ALDA, 2003].

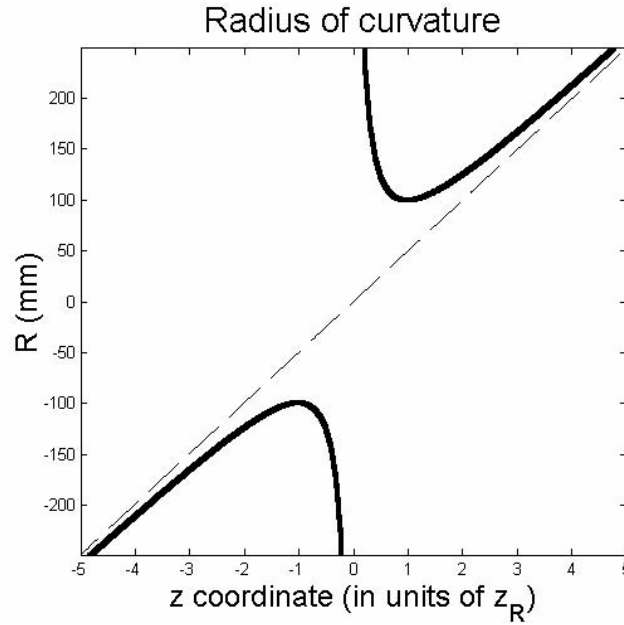


Fig. 5.7: Évolution du rayon de courbure du front d'onde en amont et en aval du « waist ». La ligne pointillée représente le rayon de courbure du front d'une onde sphérique émanant d'un point source placé au « waist ». On voit que la modélisation de l'évolution du faisceau par une onde sphérique est valide pour le champ lointain, mais que dans le champ proche, ce modèle ne peut pas être utilisé. Le minimum du rayon de courbure correspond à la zone de Rayleigh. D'après [ALDA, 2003].

qui ressemble d'ailleurs plus à un ballon de rugby aplati. Si les diamètres de départ sont différents, leur lieu de focalisation l'est également. La représentation donnée par la figure 5.8 n'est valide que si le lieu de focalisation est identique selon \vec{x} et \vec{y} , ce qui est possible en utilisant des lentilles cylindriques. Si l'on décale le lieu de focalisation, ou pire, si l'axe de l'ellipse n'est pas aligné correctement avec celui des lentilles cylindriques, on peut rapidement obtenir des faisceaux très distordus, comme le montre la figure 5.9.

5.4 Conclusions du chapitre.

Au vu des dimensions spatiales de la bulle de cavitation, nous avons choisi d'utiliser les matrices ABCD pour déterminer les caractéristiques du plan laser généré. Le dimensionnement sera l'objet d'un autre chapitre, mais nous pouvons d'ors et déjà indiquer que nous devons faire un choix entre un plan infiniment fin par rapport à la bulle, et un plan présentant une profondeur de champ suffisamment grande, les deux paramètres étant liés. Le plan généré ne pourra pas être considéré comme infiniment fin (son épaisseur), car les dimensions spatiales de la bulle (son diamètre) sont du même ordre de grandeur pendant une partie de son cycle d'oscillation. Obtenir une profondeur de champ équivalente à la zone à étudier engendrerait une épaisseur de faisceau trop importante. Une optimisation devra donc être effectuée.

Enfin, nous devons nous assurer de pouvoir bien positionner les lentilles cylindriques, par rapport à la bulle d'une part, et l'une par rapport à l'autre d'autre part.

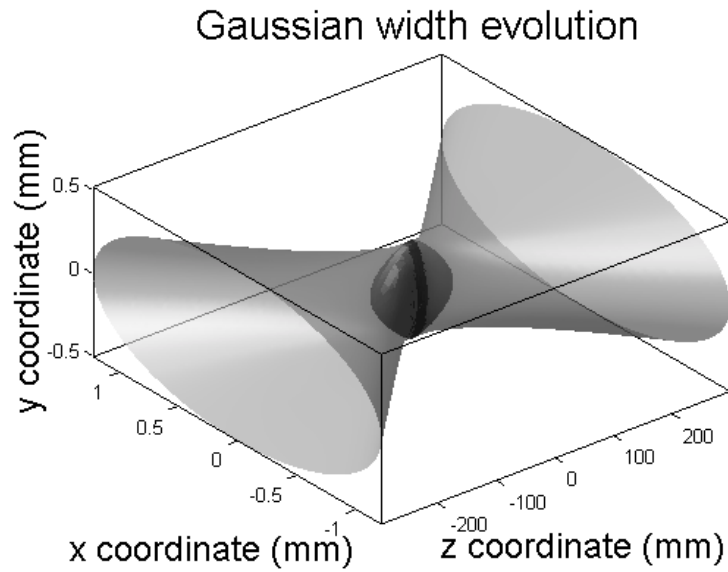


Fig. 5.8: Représentation de l'évolution d'un faisceau astigmatique lors de sa focalisation. Les axes de l'ellipse du faisceau de départ sont alignés avec \vec{x} et \vec{y} . Ce faisceau est dit orthogonal car le lieu de focalisation est indépendant du plan transversal. D'après [ALDA, 2003].

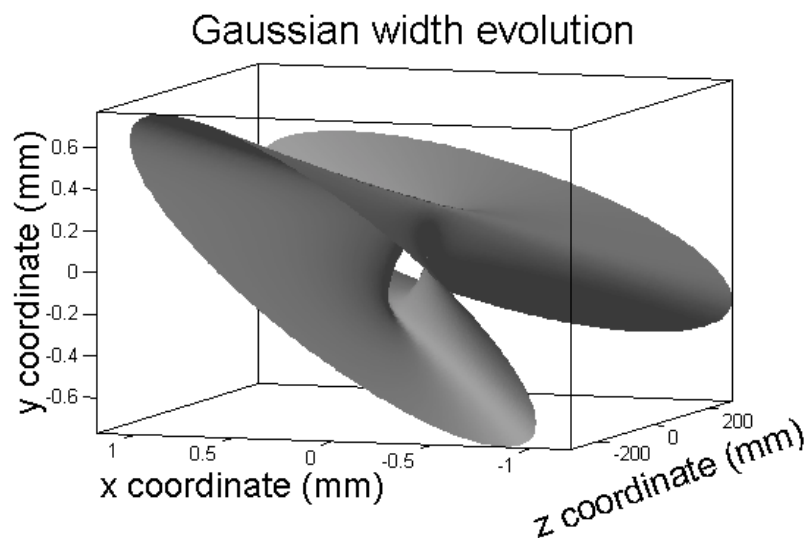


Fig. 5.9: Évolution d'un faisceau gaussien non-orthogonal. Le lieu de focalisation dépend du plan transversal pris en considération, se faisant, nous n'obtiendrons pas un plan laser. D'après [ALDA, 2003].

CHAPITRE 6

Expérimentation de type PLIF sur bulle unique : dimensionnement.

Ce chapitre est la mise en commun des connaissances développées dans les précédents afin de pouvoir dimensionner l'expérimentation dans son ensemble, dont une brève description a été donnée dans la section 1.4.

Un des fondamentaux de cette expérimentation est qu'elle doit être à même de figer l'oscillation de la bulle. Cela peut se faire via un laser pulsé ou par le biais d'une caméra « rapide ». Choisir un laser pulsé nous aurait posé des problèmes de synchronisation, car les impulsions se font à fréquence constante, et ne sont donc pas « décalables » les unes vis-à-vis des autres. Nous avons donc opté pour l'emploi d'un laser continu, couplé à celui d'une caméra intensifiée : c'est elle qui figera la bulle. Le laser choisi nous apportera une flexibilité du point de vue spectral, à savoir l'émission de plusieurs longueurs d'ondes différentes, avantageuses pour l'excitation de diverses particules fluorescentes. L'ensemble constitue une expérimentation flexible, modulable, et largement évolutive.

Nous commencerons par une description de l'élément central qu'est la cellule de lévitation acoustique. Ensuite, nous aborderons le système d'imagerie, composé de la caméra et d'un objectif, qui nous permet de visualiser la bulle et le signal de fluorescence. Puis, le laser et les optiques nécessaires à la formation d'une nappe seront abordés. Le choix des filtres optiques, ainsi que des traceurs, seront ensuite détaillés. Nous expliciterons le système de synchronisation, pour finir par une vue d'ensemble de l'expérimentation.

6.1 La cellule de lévitation acoustique.

La cellule de lévitation acoustique est l'élément central du montage expérimental qui nous permet l'obtention d'une bulle de cavitation dont la position spatiale est stable durant plusieurs heures.

6.1.1 Force de Bjerknes primaire.

Une bulle, placée dans un champ acoustique, subit une force nommée force de Bjerknes (primaire). Celle-ci est une force d'Archimède généralisée, en ce sens qu'elle

résulte du gradient de pression qu'il y aurait dans l'écoulement en l'absence de bulle. Elle s'exprime comme suit :

$$\mathbf{F}_B = \iint_S -p \mathbf{n} dS = \iiint_V -\nabla p dV \approx -V \mathbf{grad} p \quad (6.1)$$

L'approximation par un gradient suppose l'homogénéité de celui-ci à l'échelle de la bulle (corrections de Faxén). Quoi qu'il en soit, la force de Bjerknes est proportionnelle au volume de la bulle.

Admettons un champ de pression sinusoïdal, stationnaire, de faible amplitude, ayant une fréquence largement inférieure à la fréquence de résonance de la bulle, et ainsi $\lambda \gg R_b$. La figure 6.1 illustre l'effet de la force de Bjerknes sur une bulle de petite taille dans un tel champ. Le premier constat à effectuer est que l'effet dépend de la phase de l'onde de pression :

- durant la phase de décroissance de l'onde de pression, la bulle grossit, et ses faces présentent une différence de pression, résultant en l'action de la force de Bjerknes. Celle-ci convecte alors la bulle vers les hautes pressions, au ventre de l'onde stationnaire schématisé par la ligne verticale en pointillés. C'est le cas représenté en haut de la figure 6.1. La bulle ayant une taille conséquente, relativement au reste de son cycle d'oscillation, la force appliquée sera de forte amplitude, comme schématisée par la flèche.
- durant la phase de compression de l'onde acoustique, la bulle présente un volume beaucoup plus faible, et la force de Bjerknes qui en résulte est plus faible, et de signe opposé au cas précédent : elle dirige la bulle vers les faibles pressions, le noeud de l'onde stationnaire.

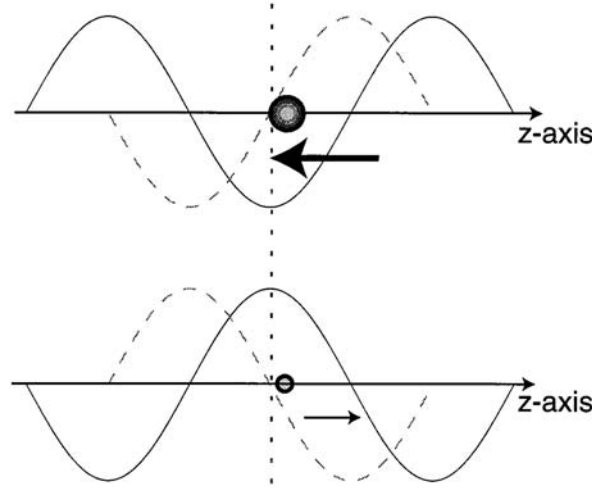


Fig. 6.1: Orientation de la force de Bjerknes sur une bulle de petite taille, dans un champ de pression sinusoïdal. D'après [MATULA, 1999].

En appliquant à la bulle la loi de la dynamique, on obtient :

$$m_b \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m_b \mathbf{g} - \rho V \mathbf{g} + \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_M + \mathbf{F}_V \quad (6.2)$$

Avec \mathbf{F}_M la force de masse ajoutée, qui exprime le fait que la bulle se déplace en emportant une certaine couche fluide autour d'elle, m_b la masse de la bulle, et \mathbf{F}_V les forces visqueuses. Si l'on néglige ces trois termes, il ne reste de (6.2) que la force d'Archimède ($\rho V g$) et la force de Bjerknes (\mathbf{F}_B). Pour une onde acoustique stationnaire, en propagation parallèle à l'action de la gravité, on voit que la force de Bjerknes peut dans une certaine mesure compenser celle d'Archimède, et ainsi bloquer le mouvement ascensionnel de la bulle. L'évolution de (6.2), ou plutôt de chacune des forces y intervenant, est donnée figure 6.2 : on peut bloquer la bulle au ventre de pression de l'onde acoustique.

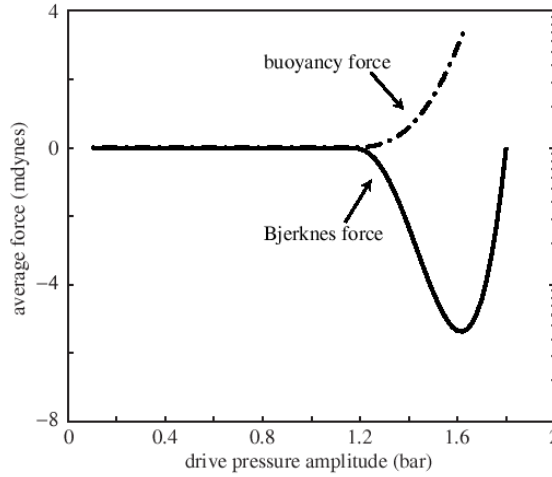


Fig. 6.2: Évolution de la flottabilité et de la force de Bjerknes agissant sur une bulle, en fonction de l'amplitude de l'onde acoustique excitatrice. D'après [MATULA, 1999].

Ce phénomène est à la base de la conception des cellules de lévitation acoustique, développées pour les études de la sonoluminescence, dont nous reprendrons les principes dans notre expérimentation.

On peut remarquer, sur la figure 6.2, le minimum atteint pour des amplitudes de l'ordre de 1,6 bar. Ceci peut être précisé si on regarde la force instantanée de Bjerknes appliquée à une bulle au cours de ses oscillations, ce que présente la figure 6.3. On voit l'apparition d'un terme positif qui croît avec la pression acoustique, et ceci peut mener à l'inversion des forces de Bjerknes [AKHATOV *et al.*, 1997b]. On peut ainsi faire les remarques suivantes :

- dans l'axe du champ gravitationnel, la bulle ne sera pas maintenue en position au ventre de pression, mais légèrement à côté. Ceci est dû à la phase positive de la force de Bjerknes qui se développe pour de fortes pressions, aux environs de 1,5 atm comme montré sur la figure 6.3, et qui est également visible sur 6.2. Ce décalage est de l'ordre du dixième de millimètre.
- en décalant son point d'équilibre, la bulle se verra également animée d'un très léger mouvement pendulaire, de bas en haut, autour de son nouveau point d'équilibre. Ce mouvement pourrait être à la base des instabilités de surface qui se développent sur la bulle pour les hautes pressions, et conduisent à sa fragmentation.

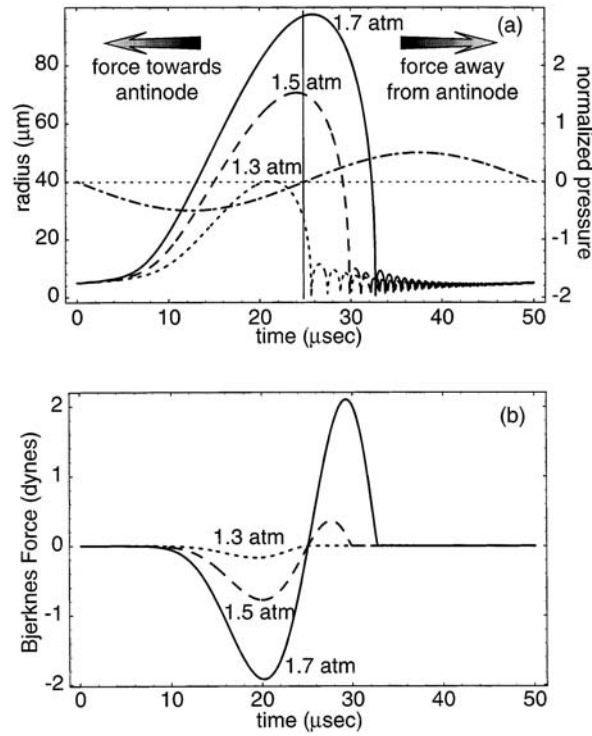


Fig. 6.3: Force de Bjerknes subie, pour des champs acoustiques de grande amplitude, par une bulle en régime inertiel. D'après [MATULA, 2000].

En conclusion de cette partie, nous avons mis en avant la force qui permettait de compenser les effets de la gravité sur le mouvement ascensionnel de la bulle. Dans le plan perpendiculaire à la gravité, la position de la bulle n'a pas de raison de présenter de fluctuations de position, outre la qualité de la cellule de lévitation (nous aborderons ce sujet plus loin). Les fluctuations dans le sens vertical ne seront pas prises en compte pour le dimensionnement de la cellule.

6.1.2 Cellule de lévitation.

La force de Bjerknes a été mise à profit par [GAITAN *et al.*, 1992] pour mettre au point une cellule de lévitation acoustique, permettant l'étude fine du phénomène de sonoluminescence. Il s'agit en fait de créer une onde stationnaire au sein d'un volume fluide. Cela est généralement, mais pas aisément, obtenu par le biais de céramiques piézoélectriques (PZT) et d'un ballon à distiller en verre rempli d'eau. Les PZT sont classiquement collées sur le diamètre du ballon, en opposition. Excitées par un signal électrique sinusoïdal de forte amplitude calé sur le premier mode de résonance (mode de respiration isotrope) du système, le volume fluide entre en résonance et une onde acoustique stationnaire tridimensionnelle s'y développe. Toute bulle créée au sein du volume fluide ira se bloquer au centre du ballon, et y effectuera ses cycles d'oscillations radiales, à la fréquence du champ acoustique imposé par les PZT. Les conditions sur l'onde acoustique nécessaires au régime de cavitation inertiel ont été abordées au chapitre 2.

Si les cellules à géométrie sphérique décrites ci-dessus sont les plus communément utilisées, c'est qu'elles présentent l'avantage de créer des ondes stationnaires stables : de par leur symétrie sphérique, elles s'approchent au mieux du cas du volume de fluide sans interaction (parois). Cependant, le collage précis des PZT (petits disques) n'est pas aisé sur une surface courbe. De plus, pour y effectuer des mesures laser, la réfraction engendrée par ces mêmes surfaces courbes pose un problème, tout comme l'alignement [MATULA, 1999]. Néanmoins, ce sont les plus utilisées, et les mieux documentées dans la bibliographie, sûrement du fait de leur « ancienneté » et de leur facilité de construction, toute relative qu'elle soit.

Les cellules sphériques présentent en outre d'autres problèmes : isoler leur contenu de l'atmosphère extérieure n'y est pas simple, et leur résonance dépendra fortement de la hauteur de liquide qu'il y a dans le col du ballon à distiller, l'idéal étant de former un ménisque pour s'approcher au mieux d'une sphère de fluide. Afin de circonvenir à ces problèmes, des cellules cylindriques ont également été développées [HILLER *et al.*, 1994]. Leur géométrie permet de les relier au système de dégazage (nécessaire à l'obtention d'une bulle stable) de façon plus simple, mais ne règle en rien les problèmes de réfraction et d'alignement de laser.

Enfin, pour les expérimentations d'imagerie de bulle, ce qui est notre cas, les géométries à section carrée sont préférables [GAITAN *et al.*, 1992; TIAN *et al.*, 1996], mais elles présentent des problèmes de stabilité en amplitude et en fréquence. C'est cette géométrie que nous avons choisi de mettre en oeuvre pour nos expérimentations. Celles-ci couplant laser et imagerie, il nous a semblé important d'éviter les aberrations causées par des cellules à géométrie courbée. Un gros travail a été fourni pour optimiser la résonance de ce type de cellule, qui ne fait l'objet d'aucune documentation, comme c'est le cas pour les cellules sphériques ou cylindriques.

6.1.3 Système de dégazage contrôlé.

Obtenir une bulle de cavitation inertielle stable nécessite l'emploi d'une eau dont le taux de saturation en gaz est parfaitement contrôlé (voir section 2.2). Ceci est réalisé en couplant la cellule à un système de dégazage en ligne, dont un schéma est donné figure 6.4. Un circuit annexe de décontamination de l'eau (récupération des traceurs par filtre charbon actif, noté CA sur le schéma) y a également été intégré (flacons 1 et 2 du schéma).

Le mélange eau / traceurs est placé dans le flacon 3. La pompe à vide (PAV sur le schéma) nous permet de contrôler la pression de gaz dans ce flacon, et par la même le taux de saturation en gaz dissous. Des indicateurs de pression nous permettent ainsi de connaître avec précision ce taux de saturation, encore appelé taux de dégazage, et d'avoir une très bonne reproductibilité. Une fois la pression de consigne atteinte, le mélange est agité durant 30 minutes. Ensuite, en faisant le vide dans la cellule tout comme dans le flacon 4, on remplit la cellule en étant assuré de ne pas modifier le taux de dégazage appliqué dans la phase précédente.

Une fonctionnalité intéressante de ce système est qu'il permet de réutiliser le même mélange pour plusieurs expérimentations : c'est le prix de nos traceurs qui rend cette fonctionnalité non dénuée d'intérêt. Ainsi, on vide la cellule dans le flacon 4, que l'on positionne ensuite en lieu et place du numéro 3.

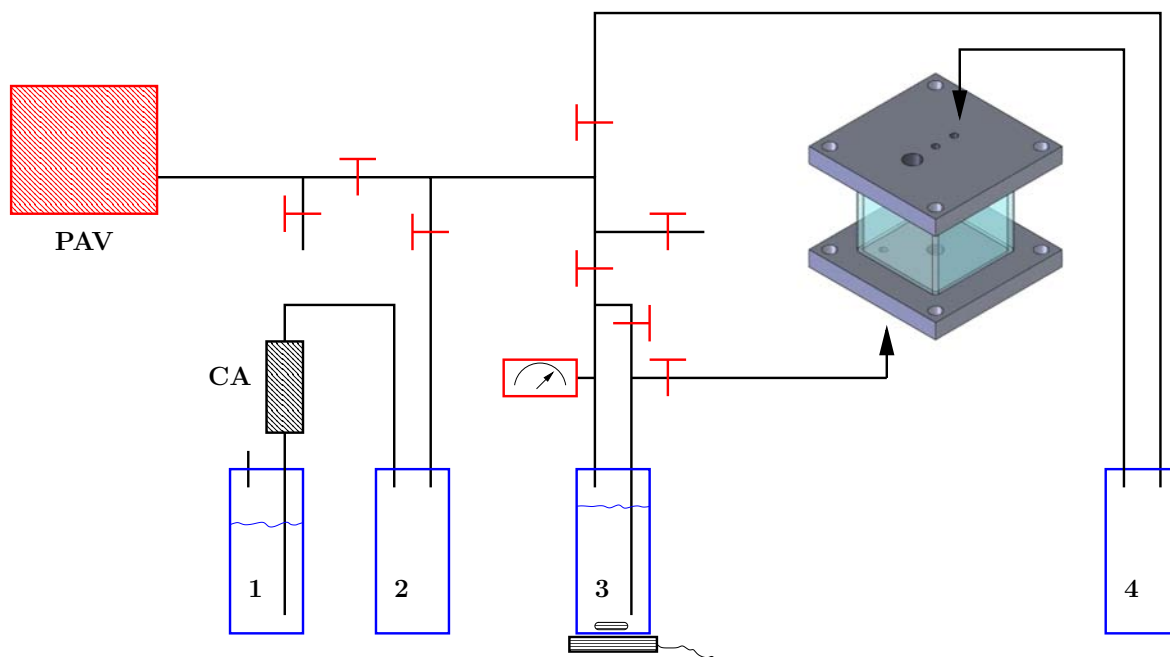


Fig. 6.4: Schéma du circuit de dégazage.

6.1.4 Mise au point d'une cellule cubique.

Différentes cellules de géométrie cubique ont été mise en oeuvre durant cette thèse, un modèle découlant des problèmes du précédent. Avant de détailler les divers aspects liés à une telle géométrie, soulignons leurs points communs :

Optique : les parois des cellules devront être en adéquation avec le laser et le système d'imagerie. Des tubes de quartz de qualité optique, à section carrée, ont donc été utilisés, ne présentant pas d'absorption dans le domaine spectral utile à notre expérimentation. L'épaisseur est de l'ordre de 3 mm, afin de diminuer leur influence sur le trajet du laser et sur la focale du système d'imagerie. Une bonne planéité est également nécessaire.

Étanchéité : elle est évidemment nécessaire en premier lieu vis-à-vis du mélange eau / traceurs. D'autre part, le contenu de la cellule doit être isolé de l'atmosphère extérieure, afin de pouvoir maintenir constant le taux de gaz dissous au cours des expérimentations. Ceci inclut donc l'étanchéité des connexions au système de dégazage en ligne, et une résistance au vide lors de la phase de remplissage.

Générateur de bulle : constitué d'un fil de thermocouple, il est placé dans le volume fluide. Le passage d'un courant continu (≈ 2 A) provoque une nucléation de bulles de vapeur à la surface de ce fil, qui sont ensuite conduites au centre de la cellule sous l'action des forces de Bjerknes. Outre l'étanchéité déjà abordée, une isolation électrique a été effectuée.

Positionnement : la cellule est fixée au système de déplacement micrométrique 3 axes.

6.1.4.1 Détermination des dimensions du volume fluide.

Les calculs menés ici l'ont été en parallèle des différentes évolutions de la cellule que nous présenterons plus tard. Les équations de l'acoustique linéaire sont obtenues par linéarisation des équations d'Euler pour des variations de densité faible devant la densité au repos du fluide :

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \rho c^2 \operatorname{div} \mathbf{u} = 0 \quad (6.3)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{grad} p = 0 \quad (6.4)$$

où c est la vitesse du son dans le fluide au repos. En combinant ces deux équations, on obtient l'équation de propagation

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0. \quad (6.5)$$

Si on suppose une onde mono-harmonique à la pulsation ω , toutes les grandeurs varient en $\exp j\omega t$, et on pose

$$p(x, y, z, t) = P(x, y, z) e^{j\omega t} \quad (6.6)$$

où P est une amplitude complexe. L'équation (6.5) se simplifie alors en une équation de Helmholtz :

$$\nabla^2 P + k^2 P = 0 \quad (6.7)$$

où le nombre d'onde k est défini par

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (6.8)$$

On cherche les fréquences de résonance d'un parallélépipède de dimensions latérales $L \times L$ et de hauteur h . Les parois latérales sont supposées infiniment souples ainsi que la paroi inférieure (en $z = 0$). La paroi supérieure sera supposée soit infiniment souple, soit infiniment rigide.

Les conditions aux frontières sont donc les suivantes :

$$P(0, y, z) = P(L, y, z) = P(x, 0, z) = P(x, L, z) = 0 \quad (6.9)$$

$$P(x, y, 0) = 0 \quad (6.10)$$

$$P(x, y, h) = 0 \text{ (paroi souple)} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial P}{\partial z}(x, y, h) = 0 \text{ (paroi rigide)} \quad (6.11)$$

La résolution du problème constitué par les équations (6.7)-(6.11) par la méthode de séparation des variables fournit les valeurs et fonctions propres de vibration de la cavité, indicés par trois entiers l, m, n .

Pour une paroi supérieure infiniment souple, on obtient :

$$k_{lmn}^2 = \left(\frac{l\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 \quad (6.12)$$

et un profil de pression donné par :

$$P_{lmn}(x, y, z) = \sin\left(\frac{l\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{h}\right) \quad (6.13)$$

Pour une paroi supérieure infiniment rigide, on obtient :

$$k_{lmn}^2 = \left(\frac{l\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2h}\right)^2 \quad (6.14)$$

et un profil de pression donné par :

$$P_{lmn}(x, y, z) = \sin\left(\frac{l\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi z}{2h}\right) \quad (6.15)$$

Les fréquences propres correspondantes sont obtenues par :

$$f_{lmn} = \frac{k_{lmn}c}{2\pi} \quad (6.16)$$

Les expériences de lévitation utilisent le mode (1,1,1) en supposant une paroi supérieure infiniment souple. On obtient dans ces conditions un maximum de pression au centre de la cellule. Nous recherchons donc des valeurs possibles de L et h de telle sorte que f_{111} soit égale à la fréquence de travail souhaitée.

Cette dernière doit être située idéalement dans l'intervalle 20 kHz - 30 kHz dans lequel de nombreuses expériences de sonoluminescence ont été reportées dans la littérature. La borne inférieure est par ailleurs dictée par un bon confort de travail auditif. D'autre part il n'est pas souhaitable d'augmenter trop la fréquence afin de garder des dimensions suffisamment grandes, et de plus parce que la théorie prédit que la zone d'observation de la SBSL décroît avec la fréquence [PROSPERETTI & HAO, 1999].

La figure 6.5 indique les courbes $f = Cte$ dans le plan (L, h) obtenues à partir de (6.12) pour une paroi supérieure infiniment souple. Les labels en haut à droite indiquent la fréquence correspondant à chaque courbe (de haut en bas). La droite bissectrice correspond au choix d'une cellule cubique $h = L$. Les labels en bas à gauche indiquent les points d'intersection de cette droite avec les courbes isofréquence. On voit ainsi qu'une cellule cubique résonant à 26 kHz doit avoir une arête égale à 4,996 cm. Des cellules en quartz d'arête 5 cm sont justement disponibles dans le commerce, et nous avons donc choisi cette fréquence de travail.

Il convient de noter que les fréquences et les profils de pression ainsi calculés supposent des parois souples sur toutes les faces. Concernant les parois latérales, c'est une bonne approximation, des faces en quartz peu épaisses se comportant approximativement comme telles, comme en attestent les expériences de lévitation dans des ballons à distiller sphériques, désormais classiques.

Concernant la paroi supérieure, qui agit comme un réflecteur, elle doit être suffisamment mince pour se comporter comme une paroi souple. La modélisation fine du couplage entre les vibrations acoustiques dans le fluide et les vibrations de la paroi supérieure requièrerait la recherche des modes propres couplés de la cavité et de la flexion de la plaque. Afin d'entrevoir simplement ce qu'implique la rigidité, même faible, de la paroi supérieure, nous pouvons examiner les profils obtenus pour une plaque infiniment rigide, et supposer que le comportement réel est placé quelque part entre les deux cas

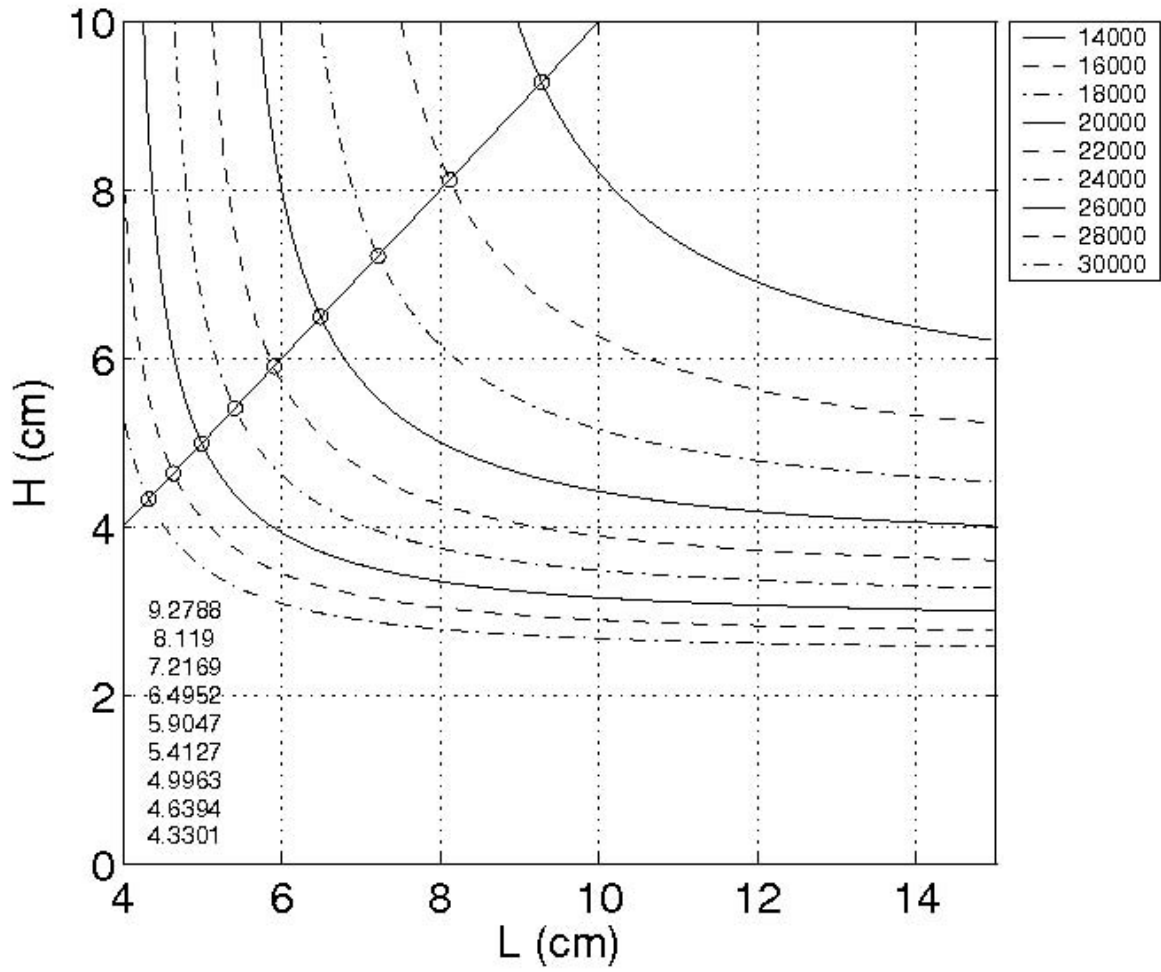


Fig. 6.5: Courbes isofréquence obtenues dans le plan (L, h) par (6.12). La droite indique les lieux des points pour une cellule cubique.

extrêmes (plaque infiniment souple / plaque infiniment rigide). La figure 6.6 montre la forme des profils de pression obtenus suivant l'axe z pour les modes 110, 111 et 112 respectivement souple (traits pleins), et rigides (traits pointillés). Le graphe du bas localise les fréquences propres correspondantes. On voit sur les profils que les modes 111, souple et rigide, sont candidats à l'expérience de lévitation, puisqu'elles présentent un ventre dans le coeur du liquide, vers lequel toute bulle sera attirée par la force de Bjerknes primaire.

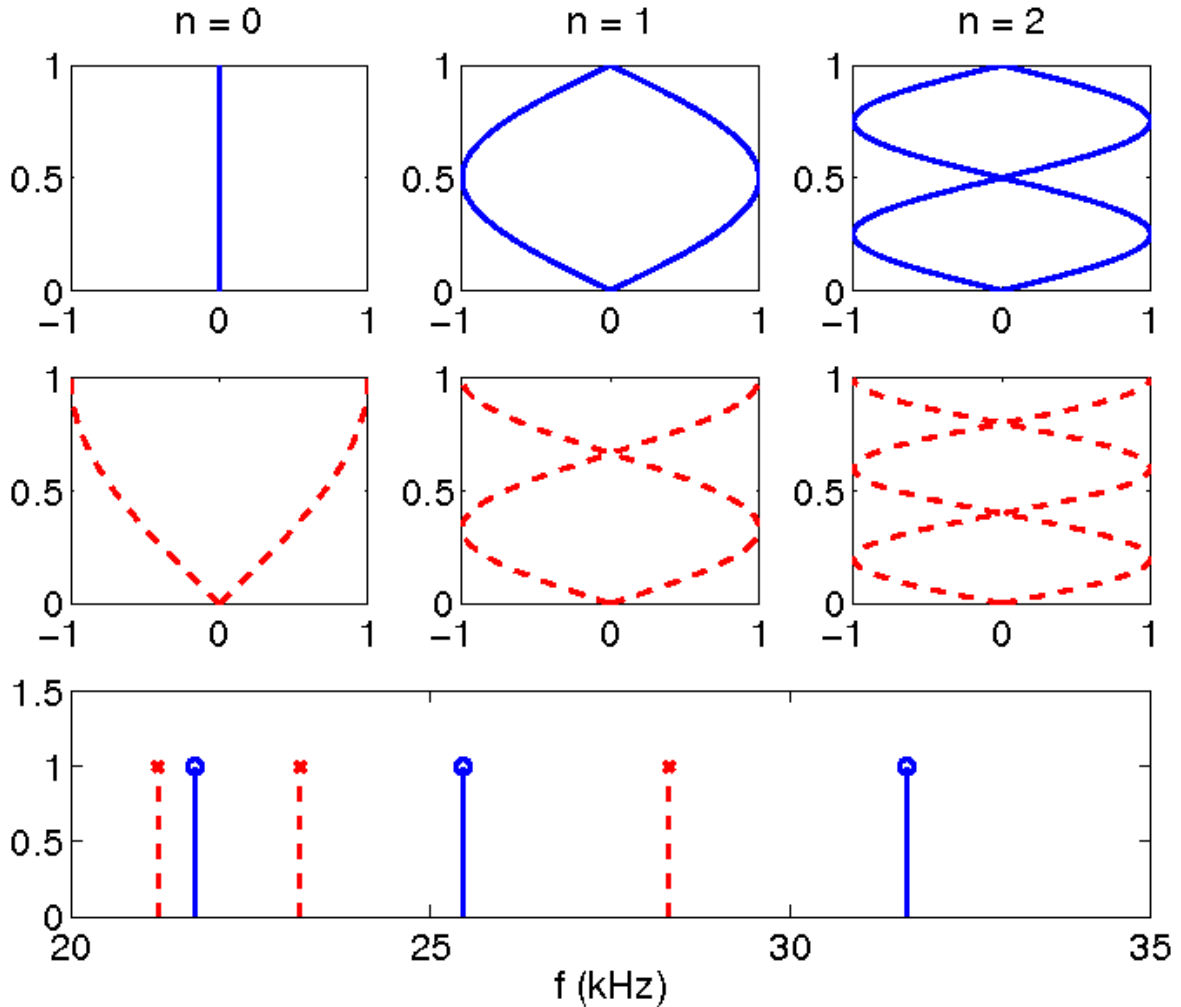


Fig. 6.6: Profils de pression obtenus pour les modes 110, 111 et 112 souples (en haut), et rigides (au milieu). Les fréquences correspondantes sont représentées sur le graphe du bas.

La différence essentielle est que le mode souple conduit à un noeud de pression sur le réflecteur, tandis que le mode rigide y fournit un ventre de pression.

6.1.4.2 Enseignements des premiers modèles de cellule.

Les premières cellules étaient composées, outre le tube de quartz de section carrée, de deux plaques inox, scellant chaque côté du tube, comme le montre la photo de la figure 6.7. Sur la plaque du haut on trouve les connexions au système de dégazage

(des piquages filetés (M6)), la fixation à la platine de déplacement 3 axes et le passage pour le générateur de bulle. La plaque du bas accueille en son centre un empilement de deux PZT et d'une contre-masse en inox. C'est cette plaque qui devra communiquer son déplacement à l'ensemble du système pour le faire entrer en résonance. Les deux plaques sont reliées par des tiges filetées : elles soutiennent la plaque du dessous, et le serrage assure l'étanchéité. Un joint de section carrée est placé à cet effet entre le quartz et chacune des deux plaques. Collée sur une des faces du tube de quartz, une autre PZT fait office de micro : elle permet d'une part la détection de la présence d'une bulle, d'autre part la vérification de son régime d'oscillation radiale. En effet, le régime de cavitation inertielle, particulièrement dans la zone de sonoluminescence, présente une trace acoustique caractéristique.

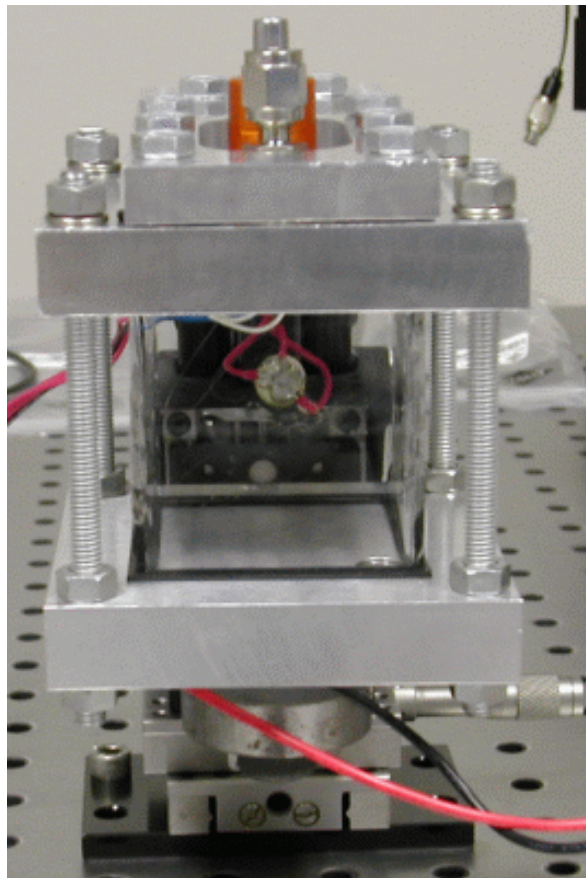


Fig. 6.7: Premier modèle de cellule de lévitation acoustique (2005).

Ces cellules se sont avérées être de piètres candidates à l'obtention d'une bulle stable, mais ont révélé certains aspects importants pour la conception des cellules suivantes.

La figure 6.8 montre des mesures de l'impédance du système en fonction de la fréquence, sans remplir la cellule d'eau. On y voit trois pics de résonance, nets et de forte amplitude. Les mêmes mesures, mais cette fois pour une cellule remplie d'eau, voir figure 6.9, montrent l'apparition d'une résonance vers 23,5 kHz : c'est celle que nous aimerions exciter. Mais son amplitude est, on le voit, très faible. Cela découle en fait d'un mauvais couplage plaque excitatrice / volume fluide. Ces mesures ont été effectuées grâce à l'utilisation d'un pont d'impédance, mis à ma disposition durant un

mois, au cours d'un séjour au Chili, dans le laboratoire d'ultrasons de l'université de Santiago du Chili. Nous n'avons ainsi pas pu renouveler ces mesures pour les modèles de cellules suivants.

Il s'avère qu'au cours de ces mesures, nous avons remarqué l'influence des tiges filetées. En extraire une conclusion autre que qualitative ne nous est pas possible, mais une tendance c'est dégagée : elles ont une forte influence sur les trois pics de résonance de la figure 6.8, en ce sens que leur serrage, ou l'ajout de rondelles d'amortissement, influe sur la « netteté » des pics.

En simulant sous Femlab les modes de flexion d'une telle plaque, nous nous sommes aperçu que cela provenait de leur géométrie : les coins, lieu d'attache des tiges filetées, « papillonnent », et les tiges fléchissent. De plus, les passages des connexions au système de dégazage ainsi que le passage du générateur de bulle créaient de fortes inhomogénéités de raideur dans la plaque, nous éloignant encore plus d'une plaque capable d'oscillations isotropes. Les modèles suivants présenteront donc une plaque d'excitation de section circulaire, comme montré sur le schéma figure 6.10, et des passages de tube ou de fil de dimension réduite.

Ensuite, les plaques de ces modèles se comportaient toutes deux en parois « rigides », et il nous a semblé que l'obtention d'une onde acoustique stationnaire serait plus aisée dans une configuration comprenant une paroi « souple ». En opposition à cette plaque excitatrice, nous placerons désormais une plaque fine, en plexiglas (épaisseur ≈ 1 mm), quartz (épaisseur ≈ 3 mm) ou aluminium (épaisseur $\approx 0,7$ mm), jouant le rôle de réflecteur acoustique. De plus, si l'on se réfère à la figure 6.6, on voit qu'un ventre de pression apparaît pour le mode en paroi rigide : un effet d'érosion y est constaté, car certaines bulles se placent à ce ventre, et leurs implosions érodent la plaque, ce qui est préjudiciable à la longévité de l'expérimentation. Qui plus est, des particules résultantes de cette érosion sont ainsi dispersées dans notre fluide. Le mode avec une paroi souple ne présente, pour sa part, pas de ventre aux parois : nous ne devrions donc pas constater cet effet d'érosion.

Notons que la paroi émettrice ne peut pas en toute rigueur être considérée comme un noeud de pression, et que le même problème d'érosion peut s'y manifester. C'est effectivement ce que nous avons constaté sur l'expérimentation où des taches d'oxydation apparaissent sur cette paroi. Ce problème est classiquement rencontré en cavitation, où l'on observe couramment des extrémités de sondes plongeantes fortement érodées.

Toutes ces remarques ont été prises en compte dans les modèles qui ont suivi. Une autre modification majeure a été le remplacement des tiges filetées, rigides et transmettant l'oscillation à la plaque opposée, par des ressorts, comme le montre la photo de la figure 6.11, qui est l'avant-dernier modèle que nous avons mis en oeuvre. Au total, nous aurons conçu environ 5 modèles, et les derniers semblent offrir une onde acoustique stationnaire stable, de grande amplitude.

6.1.5 Modèle de cellule retenu.

Les éléments constitutifs du modèle de cellule retenue pour les expérimentations sont les suivants :

Plaque excitatrice : plaque en aluminium, de section circulaire, plane du côté en contact avec le fluide. Les PZT et la contre-masse sont enfilées autour d'un axe

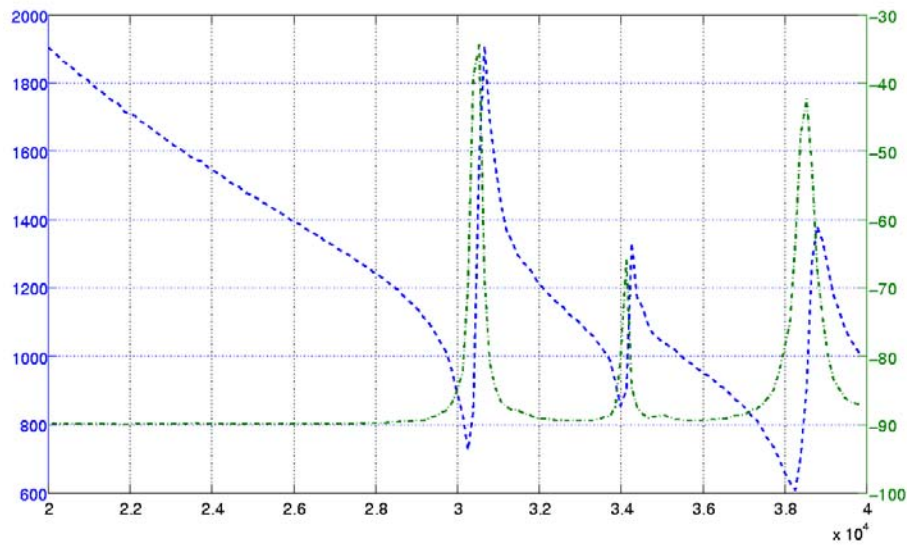


Fig. 6.8: Évolution de l'impédance (en pointillées, axe des ordonnées de gauche, en Ohms) et du déphasage U / I (en points-pointillées, axe des ordonnées de droite, en degrés) en fonction de la fréquence d'excitation (abscisse, en Hz) dans le cas d'une cellule vide.

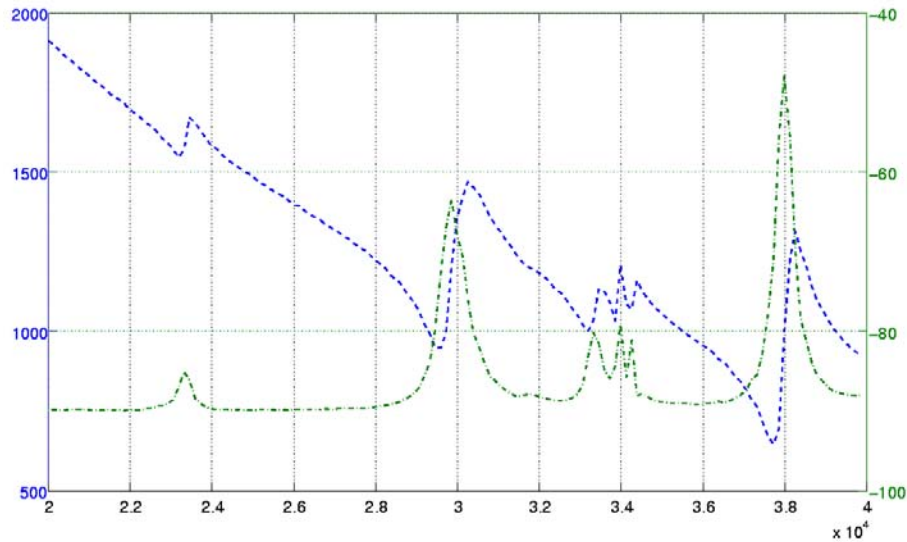


Fig. 6.9: Évolution de l'impédance (en pointillées, axe des ordonnées de gauche, en Ohms) et du déphasage U / I (en points-pointillées, axe des ordonnées de droite, en degrés) en fonction de la fréquence d'excitation (abscisse, en Hz) dans le cas d'une cellule remplie.

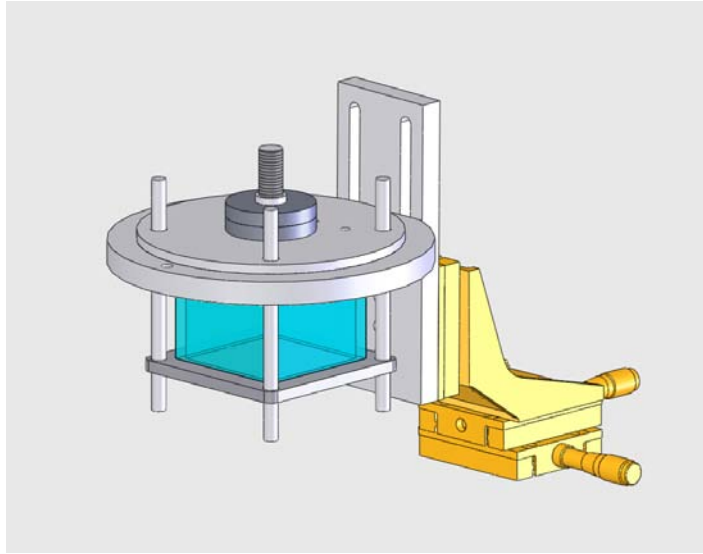


Fig. 6.10: Cellule de lévitation acoustique (Mars 2006).

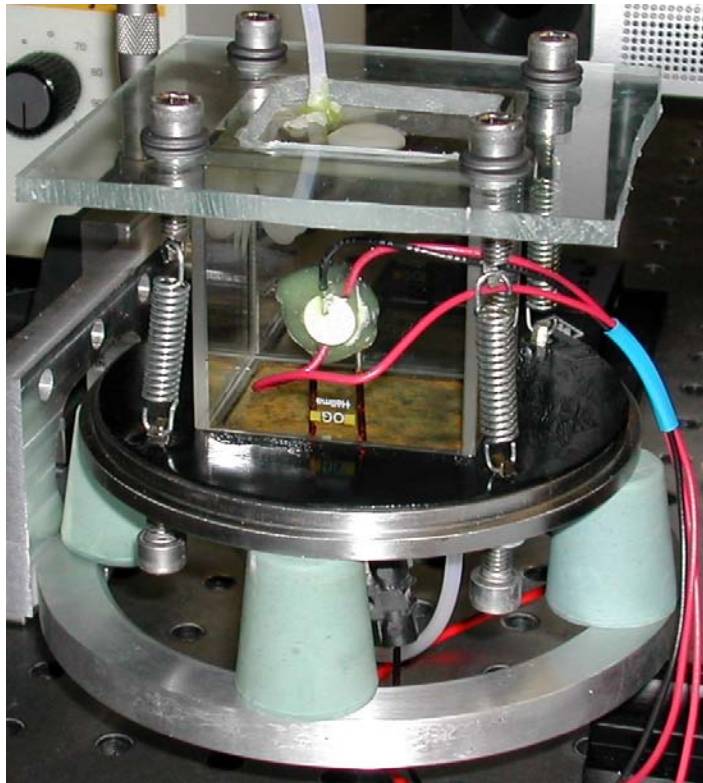


Fig. 6.11: Cellule de lévitation acoustique (Août 2006).

fileté, et serrées à l'aide d'un boulon. La connexion au système de dégazage se fait par collage de tuyaux de 3 mm de diamètre, insérés dans des trous usinés à travers la plaque. Les fils du générateur de bulle sont fixés de la même manière. Côté fluide, l'étanchéité est réalisée par une plaque de vuiton et de la graisse à vide (silicone).

Réflecteur acoustique : plusieurs configurations restent possibles. Deux plaques, l'une en aluminium, l'autre en plexiglas, dont l'épaisseur au centre a été usinée pour former une fine lamelle de façon à présenter une résistance mécanique minimale. Elles sont utilisées avec le tube de quartz ne présentant pas de fond.

Tubes de quartz : ce sont en fait des cuves de spectromètre, de qualité optique. Deux modèles à notre disposition : l'un sans fond ni couvercle (celui-ci sera remplacé par le réflecteur), l'autre modèle avec un couvercle (qui jouera le rôle de réflecteur). C'est ce montage qui est visualisé sur la photo de la figure 6.11. On y voit la PZT faisant office de micro, collée sur une des faces.

Fixation : le système est déporté par rapport au déplacement 3 axes. Ainsi, le quartz offre 3 faces d'accès, et sa rotation nous permet de passer rapidement en mode ombroscopie (voir section 6.8).

Les ressorts : servent à imprimer une contrainte suffisante pour garantir l'étanchéité, et permettent un découplage total des oscillations des deux plaques.

Outre toutes ces modifications, nous avons également amené certains changements au tube de quartz. Celui-ci, malgré la faible contrainte imprimée par les ressorts, se brisait lors de certaines expérimentations sous l'effet de ses propres oscillations. Cela vient de sa conception : les bords sont « collés » par adhésion moléculaire, et les vibrations sont une méthode utilisée pour leur décollage. Il nous est donc arrivé à plusieurs reprises de voir un des bords du quartz se désolidariser des autres ! Pour régler ce problème, nous avons renforcé les angles du tube : dans chacun d'entre eux, nous avons collé une barre en plexiglas, sur toute la hauteur. Cette barre se place dans chaque angle, à l'intérieur du tube, comme schématisé sur la figure 6.12. De plus, la face exposée au fluide est à géométrie cylindrique, ce qui devrait favoriser la résonance par rapport au cas où le tube présentait un angle vif.

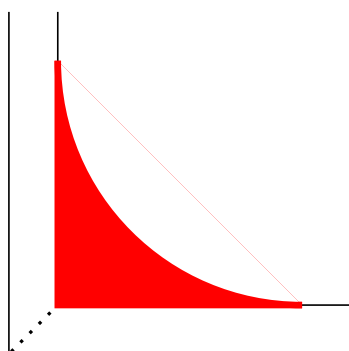


Fig. 6.12: Schéma et positionnement des angles de renfort en plexiglas.

6.1.6 Contrôle de la cellule.

La mise en résonance de la cellule se fait donc par l'intermédiaire des PZT. Voici un descriptif des différents éléments constitutifs de la chaîne de contrôle de la cellule :

Générateur de fréquence : fabriqué par nos soins, et à ce titre spécifique à l'expérimentation, il sert à générer la sinusoïdale destinée aux PZT. Le signal de sortie présente une amplitude variable entre 0 et 5 V, régulée afin de ne pas présenter de variations. Le domaine de fréquence généré englobe largement la tranche 20-30 kHz, avec une précision de réglage de 1 Hz. La fréquence fait elle aussi l'objet d'une régulation, nécessitant toutefois encore certaines mises au point. En effet, la fréquence de résonance du système varie avec la température. Même si la salle d'expérimentation a été spécifiquement climatisée pour éviter cet effet, le fort dégagement de chaleur produit par l'alimentation du laser produit de faibles variations de la température du fluide. Ainsi, cette régulation permet le décalage de la fréquence du signal pour toujours rester égale à celle de résonance de la cellule. Ce générateur nous fournit également une impulsion de référence de phase à chaque période, nécessaire au système de synchronisation que nous décrirons plus tard. De plus, le générateur inclut également un filtre branché sur le signal émanant de la PZT micro, avant d'envoyer celui-ci à l'oscilloscope.

Un interrupteur a été ajouté à ce générateur afin de pouvoir couper l'excitation en envoyant une impulsion de référence à la synchronisation, et ainsi observer la « mort » de la bulle.

Amplificateur Hi-Fi : celui-ci nous sert à régler l'amplitude du signal envoyé aux PZT, qui varie entre 100 et 300 V. C'est un amplificateur de salon classique, qui doit toutefois être d'assez large bande pour pouvoir travailler dans notre plage de fréquence, et également avec une seule « enceinte » branchée : les PZT de la cellule. Le signal de sortie est donc envoyé aux PZT, en passant tout d'abord à travers une self variable, destinée à faire une adaptation en impédance. Notons que l'impédance d'entrée du circuit PZT / self est malgré tout bien supérieure à celle de sortie de l'amplificateur.

Alimentation et générateur de bulle : l'alimentation nous sert uniquement à envoyer assez de courant dans le générateur de bulle. Le courant est amené au sein du liquide par deux fils de cuivre, reliés, dans le fluide, par un fil de thermocouple : en réduisant ainsi la section de passage du courant, l'échauffement par effet Joule est suffisamment élevé pour nucléer des bulles constituées essentiellement de vapeur.

Oscilloscope : le signal d'excitation, en sortie des PZT, et une fois divisé par un facteur 100 (afin de ne pas « griller » l'oscilloscope), y est affiché. Est également affiché, le signal du micro qui nous permet la détection de la bulle et la visualisation (qualitative) de son mode d'oscillation. Les signaux de synchronisation peuvent également y être affichés pour vérifier leur calage sur l'onde d'excitation.

6.2 L'ensemble caméra et objectif.

6.2.1 Caméra CCD intensifiée.

Au vu des dynamiques de bulle, on voit qu'il nous faut choisir une caméra très « rapide » afin de figer le mouvement. Les oscillations de la bulle étant parfaitement identiques d'un cycle à l'autre, et pouvant être maintenues durant plusieurs heures, nous profiterons de cet aspect en choisissant une caméra rapide du seul point de vue de son temps d'exposition.

Les caméras CCD intensifiées (ICCD) offrent la possibilité de diminuer le temps d'exposition jusqu'à quelques nanosecondes, ce qui semble suffisant pour le phénomène que nous avons à observer. En effet, la bulle oscille à une fréquence approximative de 25 kHz, c'est à dire que son cycle se répète toutes les 40 μs : seule la partie de l'effondrement de la bulle ne sera pas accessible, du fait des trop grandes accélérations. Nous avons donc choisi d'utiliser une caméra Andor Technology, iStar DH734-18U-13, permettant des temps d'exposition inférieurs à 5 nanosecondes.

Le **CCD** possède 1024×1024 pixels, de chacun 13 μm de côté, et sa surface totale est de 13,3 mm \times 13,3 mm. La carte de contrôle qui lui est associée permet un codage 16bits, donnant ainsi une grande dynamique à la mesure.

En amont du CCD est placé l'**intensificateur**, dont un schéma de principe est donné sur la figure 6.13. Celui-ci a une double fonction : amplifier le signal, et permettre des temps d'exposition très courts (première motivation de notre choix).

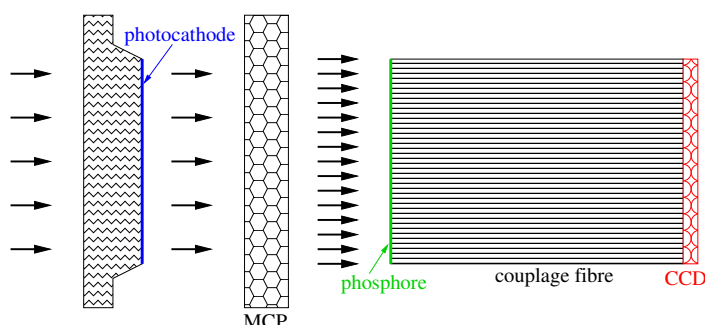


Fig. 6.13: Schéma de principe d'un intensificateur. Le flux de photons, arrivant par la gauche, traverse la fenêtre d'entrée de l'intensificateur. La photocathode permet leur conversion en électrons. Elle joue également un autre rôle : celui d'« obturateur » électronique, ce qui explique les temps d'expositions de l'ordre de quelques nanosecondes, chose impossible avec un obturateur mécanique. Une fois converti en électrons, le signal est amplifié à travers le MCP (Micro-Channel-Plate). Puis, l'écran de phosphore permet de reconvertir les électrons en photons, cette fois tous de même couleur : vert. C'est pourquoi les intensificateurs ne s'utilisent pas avec des caméras couleur. Ils sont ensuite transportés par fibre optique jusqu'au CCD.

La **photocathode** ainsi que la fenêtre d'entrée doivent être choisies en regard des longueurs d'ondes rencontrées dans le signal de fluorescence. La photocathode est l'élément essentiel d'un tel système, c'est elle qui assure la conversion photons / électrons. Nous avons choisi la WR Gen II, dont le rendement de conversion en fonction de la longueur d'onde est donné par la figure 6.14. Ce choix est en partie guidé par des questions de prix, par rapport aux types Gen III, et par des raisons liées à son domaine

de sensibilité spectrale, par rapport au modèle W. On le voit, dans la zone qui nous intéresse (le domaine du visible), l'efficacité de conversion est légèrement supérieure à 6%.

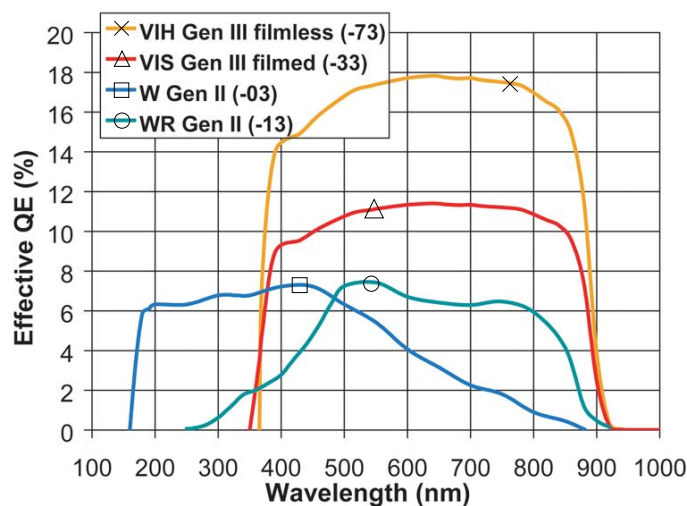


Fig. 6.14: Efficacité de conversion effective de la photocathode WR GEN II. Dans la zone comprise entre 460 nm et 800 nm, seul 6% des photons du signal de départ seront convertis en électrons.

Une fois le signal converti en un flux d'électrons, celui-ci est amplifié par le biais du MCP, dont le gain est réglable. Ils sont ensuite accélérés pour impacter un écran en phosphore, qui assure la reconversion en photons, puis acheminés par fibre optique jusqu'au CCD. Le matériau qui constitue l'écran phosphore de notre caméra est du P43, qui permet le travail à de fortes amplifications. Il est à noter que cet écran aura un effet limitant concernant le temps nécessaire entre la prise de deux images successives. En effet, sa phosphorescence ne disparaît qu'après plus de 2 ms. Il faudra donc attendre au minimum ce temps pour pouvoir prendre une autre image. Nous tiendrons compte de cela dans le système de synchronisation externe mis en place pour le mode de superposition d'images.

Le vrai facteur limitant en terme de vitesse de prise d'images successives est la lecture du CCD. Les vitesses de déchargement disponibles sont les suivantes : 1, 2, 16 ou 32 $\mu\text{s}/\text{pixel}$. Ce qui correspond à une vitesse maximale de 1 image par seconde, et minimale de 1 image toutes les 33 secondes. Ceci est dû au bruit généré lors de la décharge du CCD. Le lire plus rapidement impliquerait une chute du rapport signal / bruit. En fait, plus nous amplifierons le signal, plus nous lirons lentement.

Du point de vue de la résolution spatiale, dans une caméra CCD classique, celle-ci est donnée par la taille individuelle des pixels. Ce n'est plus le cas lorsqu'on rajoute l'étage d'intensification : la résolution réelle est donc celle annoncée divisée par un facteur compris entre 1 et 2. Toutefois, cela reste suffisant pour notre expérimentation, comme le montrent les images de la bulle dans la section 7.2.

Un autre aspect lié à l'amplification est à prendre en compte : la dynamique de la caméra. Celle-ci code sur 16 bits. Mais le gain d'intensification diminuera d'autant cette dynamique. Ainsi, plus on amplifie, moins la dynamique de signal est grande. Il faut donc éviter de se retrouver avec un signal présentant de grands gradients d'intensité

lumineuse, au risque de saturer la caméra, ou ne pas voir les gradients. Effectuant des mesures de fluorescence, nous avons deux types de signaux : l'excitation, issue du laser et de très forte puissance, et le signal de fluorescence, d'intensité moindre. Si l'on ne rejette pas la longueur d'onde du laser à l'aide de filtres optiques, nous ne verrons qu'elle : le signal de fluorescence serait trop faible pour la dynamique imposée. Nous disposerons ainsi des filtres optiques en amont de la caméra, évitant ainsi ce problème. Seul le signal de fluorescence sera perçu et amplifié par la caméra.

6.2.2 Objectif microscope longue distance.

Le choix parmi les produits existants est en fait très limité, de par la combinaison grossissement / distance de travail imposée par l'expérimentation. En effet, la scène à visualiser est de l'ordre de $300\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, ce qui nous rapproche de la microscopie. Mais à la différence de celle-ci, le montage expérimental nous empêche d'approcher à moins de 40 mm : la bulle est au milieu de la cellule de lévitation. Nous sommes aux limites des objectifs classiques de microscope.

Ainsi, nous avons opté pour un télescope optimisé courte-distance : le Questar QM-100 de Polytech'Pi. Celui-ci, moyennant l'utilisation d'une lentille de Barlow 3x et d'une lentille abaissant la distance de travail à 10 cm, permet la visualisation d'une scène de $385\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, comme on peut le voir sur la figure 6.15. La figure 6.16 montre l'image obtenue sans lentille de Barlow, d'une bulle à son diamètre maximal. La figure 6.17 montre la même bulle, mais cette fois nous avons diminué la taille de scène visualisée grâce à l'emploi d'une lentille Barlow 3x. Couplé à notre caméra, cela nous donne une résolution spatiale inférieure au micromètre, en prenant en compte les effets de l'intensificateur. C'est la caméra qui limite notre résolution.

La profondeur de champ offerte par ce télescope est d'environ $16\text{ }\mu\text{m}$. L'utilisation d'un tel instrument offre de nets avantages par rapport à un objectif classique à lentilles. Du fait de l'emploi de miroirs, nous n'aurons pas de phénomène de vignettage sur les bords de la zone observée. De plus, il n'y a pas de perte d'intensité lumineuse, contrairement à un objectif où chaque lentille reflète une partie du signal. Dans le cas d'une utilisation avec un signal fluorescent à très large spectre, il n'y aura pas d'aberration chromatique. Et du point de vue de la résolution spatiale, le télescope possède une ouverture numérique bien supérieure à celle d'un objectif.

6.3 Laser et génération de nappe.

6.3.1 Choix d'un laser.

Le choix c'est porté sur un laser argon-ion, le Innova 70C-2, de la société Coherent, en premier lieu pour son spectre de raies d'émission. En effet, et ceci n'aurait pas été possible avec un laser pulsé, ce laser offre plusieurs longueurs d'onde en émission, présentes dans le spectre d'absorption des « Quantum Dots ». De plus, la puissance délivrée est à même de nous garantir une excitation suffisante pour obtenir un signal de fluorescence conséquent. Ces caractéristiques sont reportées dans le tableau 6.1. Ceci nous permettra d'employer les différents quantum dots disponibles, mais éventuellement de pouvoir utiliser d'autres traceurs.

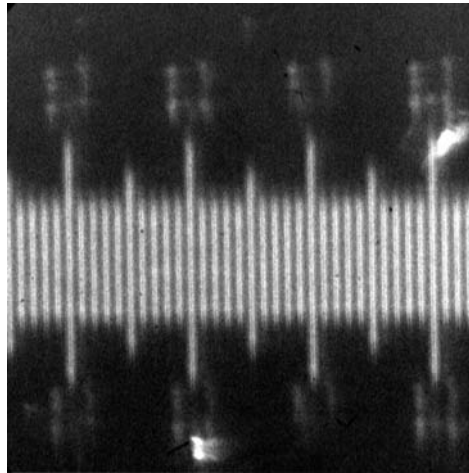


Fig. 6.15: Image d'une mire de calibration de microscope, dans l'eau, à une distance de 10 cm. La scène visualisée avoisine les $385 \times 385 \mu\text{m}^2$ ($\pm 5 \mu\text{m}$).

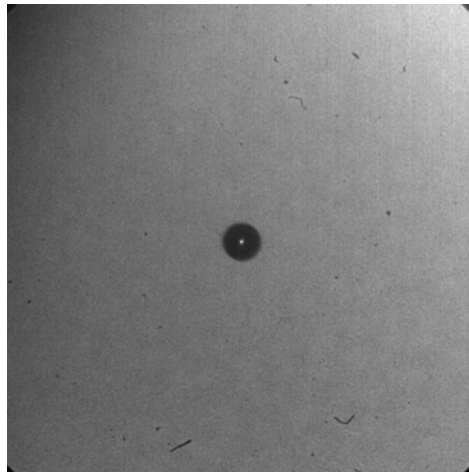


Fig. 6.16: Bulle, visualisée par ombroscopie, sans lentille de Barlow, figée à son diamètre maximal. La scène visualisée est de $1 \times 1 \text{ mm}^2$.

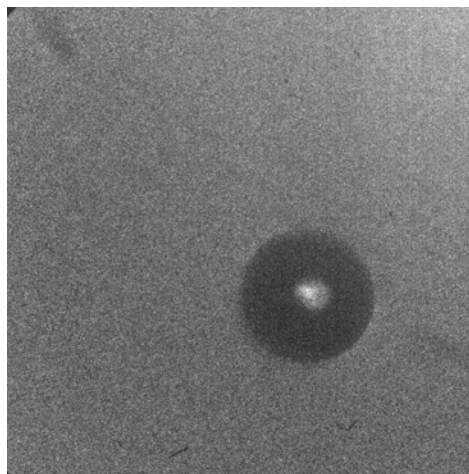


Fig. 6.17: Bulle, visualisée par ombroscopie, avec lentille de Barlow 3x, figée à son diamètre maximal. La scène visualisée est de $385 \times 385 \mu\text{m}^2$.

Longueur d'onde [nm]	Puissance [W]
528,7	0,2
514,5	0,8
501,7	0,1
496,5	0,3
488	0,7
476,5	0,3
472,2	0,05
465,8	0,04
457,9	0,15

Tab. 6.1: Longueurs d'onde disponibles et puissances correspondantes du laser.

Ce laser émet un faisceau gaussien en mode TEM_{00} , avec un facteur de qualité $M^2 < 1,1^1$, ce qui nous indique que son comportement pourra être fidèlement modélisé par la propagation de faisceau gaussien telle que développée dans le chapitre 5.

En sortie de cavité, le faisceau est collimaté et possède un rayon de 1,5 mm. Ainsi, dans le cas le plus défavorable (longueur d'onde de 528,7 nm), la zone de Rayleigh correspondante est d'environ 13,37 m. Le faisceau pourra être considéré comme non-divergeant sur toute cette longueur. Ses caractéristiques ne changeront pas lors de son acheminement vers les lentilles.

Effectuant des mesures de fluorescence, le signal perçu sera directement proportionnel à l'excitation laser. Sa stabilité en termes de puissance optique est de $\pm 0,5\%$, ce qui permet d'avoir une bonne homogénéité temporelle de la puissance d'excitation. Nous pourrions ainsi considérer comme constante l'excitation perçue par les traceurs fluorescents.

Le refroidissement d'un tel laser est réalisé par circulation d'eau, avec un débit minimal de 8,5 l/min. Il est important de s'assurer que cette condition soit satisfaite, au risque de détériorer le laser. Travaillant aux limites hautes des capacités du réseau du laboratoire, nous avons installé des indicateurs de pression sur les vannes d'arrivée d'eau. Si la pression n'est pas suffisante, l'expérimentation est stoppée.

6.3.2 Génération d'une nappe laser.

Le montage optique permettant le passage d'un faisceau circulaire à une nappe est classique dans le cadre des applications de PLIF. Cependant, les dimensions de nappe que nous cherchons à obtenir, elles, sont loin d'être classiques. Ainsi, une attention toute particulière a été apportée au dimensionnement du montage optique.

Un schéma en est donné sur la figure 6.18, et une photo du montage réalisé est donnée sur la figure 6.19. Outre l'épaisseur, paramètre essentiel à contrôler, nous avons choisi de maîtriser également la hauteur, accroissant ainsi la densité de flux de photons autour de la bulle, augmentant d'autant le signal de fluorescence.

Les calculs ont été menés sous MatLab, grâce à un programme basé sur la résolution d'un système composé des matrices ABCD présentées en amont, permettant, pour une

¹Relate la différence entre une distribution d'énergie parfaitement gaussienne et la distribution réelle du faisceau.

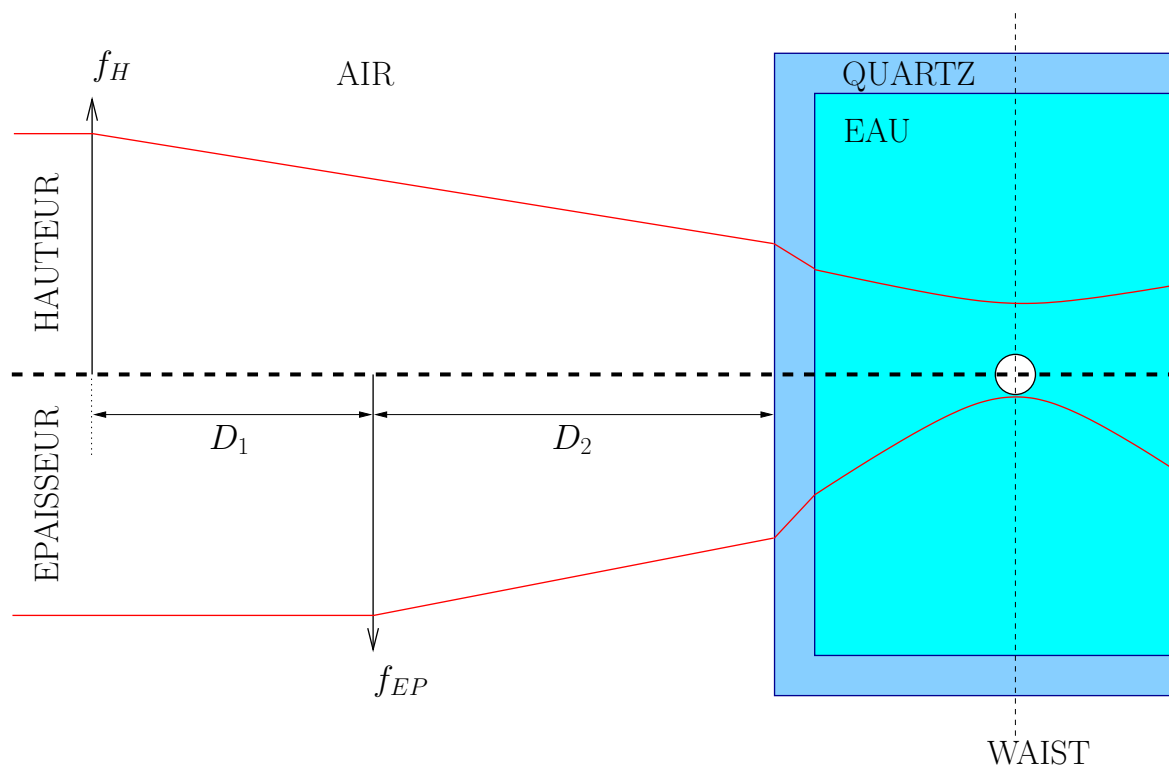


Fig. 6.18: Schéma du montage optique réalisé pour l'obtention d'une nappe laser d'épaisseur et de hauteur contrôlées. Au dessus du trait en pointillés, l'évolution du faisceau permettant d'obtenir la hauteur de nappe désirée. En dessous, l'évolution pour obtenir l'épaisseur de nappe. Chacune des dimensions est obtenue par le biais d'une lentille cylindrique, qui n'affecte la propagation que selon un axe (hauteur pour la lentille de focale f_H ou épaisseur pour celle de focale f_{EP}). Le « waist » est le lieu de focalisation du faisceau, légèrement décentré en aval de la bulle pour la hauteur. Attention, ce schéma ne reflète en rien les échelles réelles.

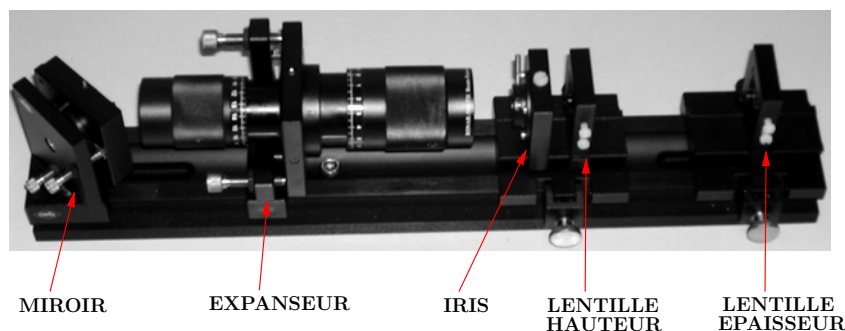


Fig. 6.19: Montage optique de génération de nappe laser, contrôlant l'épaisseur et la hauteur.

hauteur et épaisseur désirée, de déduire D_1 et D_2 , pour chaque couple de lentille à notre disposition. Il y a en fait deux systèmes à résoudre : l'un correspondant à l'épaisseur de nappe, l'autre à la hauteur. On calcule d'abord la matrice totale M_{TOT} , représentant le système optique complet, selon l'équation :

$$M_{TOT} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{L}{n_E} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_Q}{n_E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{EP_Q}{n_Q} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_Q} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & D \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

Notons l'ordre inversé des matrices relativement au sens de propagation du faisceau.

D est la distance lentille / quartz et f la focale de la lentille correspondante (f_H pour $D = D_1 + D_2$, ou f_{EP} pour $D = D_2$). L'indice Q se rapporte au quartz (indice de réfraction $n_Q = 1,459$ et épaisseur $EP_Q = 0,003$), et l'indice E à l'eau ($n_E = 1,333$).

Pour chaque couple de lentilles à notre disposition (50, 75, 100, 150, 200 et 250 mm), on pourra alors calculer nos inconnues (D_1 , D_2 et le diamètre du faisceau entrant $2\omega_{IN}$) pour obtenir l'épaisseur et la hauteur désirées.

Afin de choisir au mieux les dimensions de nappe à générer, on peut se référer à la figure 6.20. On y a simulé, pour la hauteur (partie négative des ordonnées) et l'épaisseur (partie positive des ordonnées), la propagation du faisceau autour de la bulle, pour différentes consignes de tailles de faisceau au niveau du point de focalisation. La hauteur ne pose pas de problème : on peut aisément générer une nappe de hauteur fixe autour de la bulle. Par contre, pour ce qui est de l'épaisseur, on voit que le plan ne pourra jamais être considéré comme 2D. Pour de trop faibles valeurs au waist, il diverge énormément. Et pour de plus grandes valeurs, son épaisseur est conséquente vis-à-vis de la bulle. Toutefois, la supposée symétrie sphérique du champ de concentration autour de la bulle nous permettra l'emploi de telles épaisseurs de nappe. Une épaisseur de $30 \mu\text{m}$ pourra être retenue, ce qui correspond à $\omega_{ep} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$.

La figure 6.21, issue de la simulation numérique du phénomène que l'on devrait observer, est rappelée ici car elle permet également de donner un ordre de grandeur de la nappe nécessaire à l'expérimentation.

Le placement des lentilles l'une par rapport à l'autre, ainsi que l'utilisation d'un expanseur, peuvent être justifiés a posteriori : l'équation (6.18) relie le rayon ω_{IN} d'un faisceau, focalisé à l'aide d'une lentille de focale f , au rayon ω_{OUT} du faisceau au point focal. On voit que, plus on désire un point focal faible, plus il faut diminuer f et augmenter ω_{IN} :

$$\omega_{OUT} = \frac{\lambda f}{2\omega_{IN}} \quad (6.18)$$

Ainsi, sur la gauche de la figure 6.18, en entrée de lentilles, nous ajouterons un expanseur de faisceau, réglable de 1x à 8x. Et, dans le couple de lentilles choisi, celle de plus courte focale sera toujours utilisée pour générer l'épaisseur.

L'équation (6.18) fournit également une autre information sur notre montage : le décalage, quasi nécessaire, du lieu de focalisation de la hauteur par rapport à la bulle. En effet, en entrée de système, le faisceau est circulaire. Même diamètre, même divergence, mais les lentilles ont des focales différentes. Donc, à moins de choisir un couple de lentilles dont le rapport des focales soit égal au rapport épaisseur / hauteur, il sera impossible de focaliser au même point si l'on veut imposer une hauteur précise.

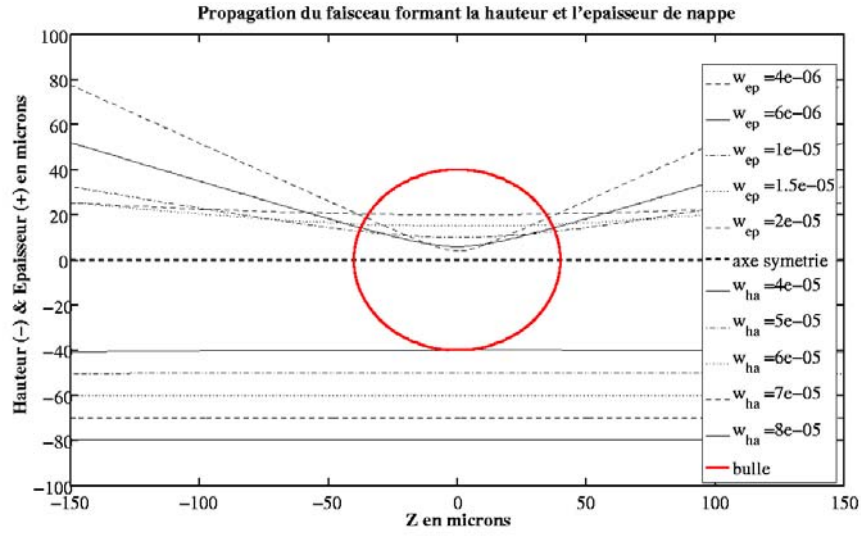


Fig. 6.20: Propagation de la nappe laser, épaisseur (rayon = ω_{ep}) et hauteur (rayon = ω_{ha}), au niveau de la bulle pour différents réglages. Le cercle central représente les dimensions de la bulle à son diamètre maximal. Tracé dans les ordonnées positives, la propagation concernant l'épaisseur, et celle concernant la hauteur est tracée dans les ordonnées négatives. Attention, ceci ne rend en rien compte de la propagation du faisceau à l'intérieur de la bulle, ni de la diffusion de lumière due à la bulle.

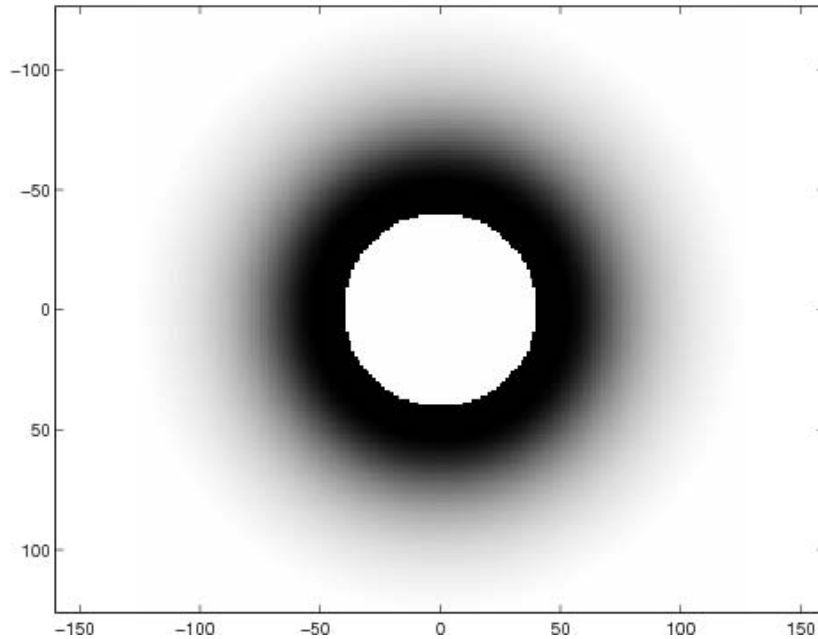


Fig. 6.21: Simulation numérique de la ségrégation de nanoparticules (ici des quantum dots) autour d'une bulle de cavitation en oscillation radiale. La bulle est ici à son rayon maximal, et représentée en blanc au centre du graphique. Simulation menée pour une bulle d'argon de rayon ambiant $4 \mu\text{m}$, à une pression acoustique de 1,4 bar et une fréquence de 26,5 kHz. Abscisses et ordonnées sont exprimées en μm . La zone noire correspond à un dépeuplement total en nanoparticules. A l'infini, en blanc, la concentration initiale, inchangée.

Ainsi, le lieu de focalisation de la nappe dans le plan de sa hauteur sera placé légèrement après la bulle (voir figure 6.18). Le programme tient compte de ce décalage.

Notons que les valeurs données par ce programme fournissent un bon point de départ pour le réglage.

6.4 Choix des filtres optiques.

Comme nous l'avons évoqué auparavant, nous avons choisi de placer des filtres devant l'objectif. Le tableau 6.2 liste les filtres que nous avons choisi, achetés chez Semrock. Leur transmission, dans la zone du spectre visible qui nous intéresse, est donnée sur la figure 6.22.

Type	Référence
Razor Edge	LP02-488RU-24-D
Razor Edge	LP02-514RU-24-D
BrightLine	FF01-520/35-25
BrightLine	FF01-624/40-25

Tab. 6.2: Types et références de nos filtres optiques.

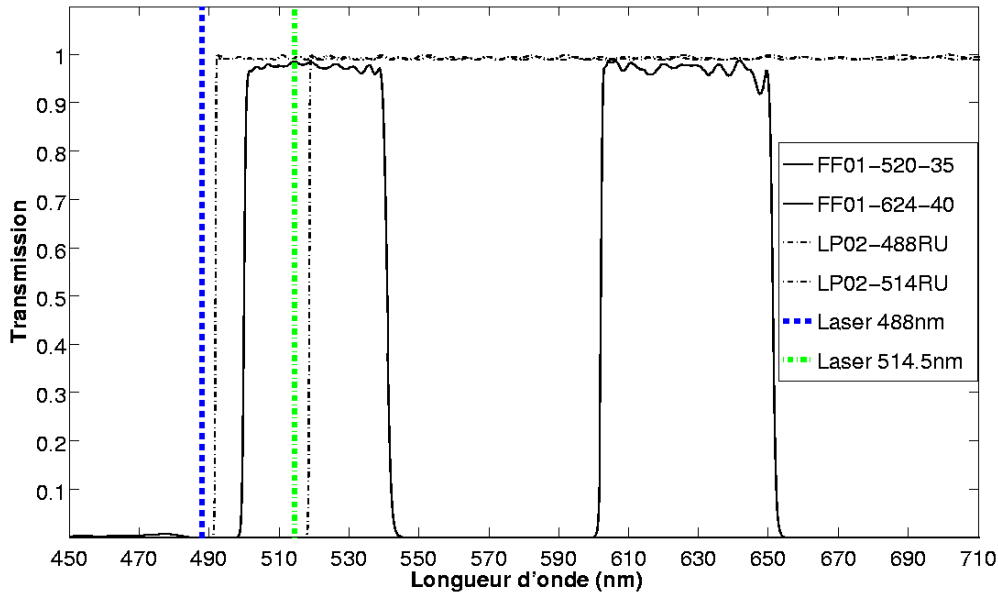


Fig. 6.22: Transmission des filtres optiques choisis en fonction de la longueur d'onde (d'après données constructeur). Les deux raies laser les plus puissantes, 488 et 514,5 nm, ont été représentées.

Les filtres RazorEdge sont des passe-haut, généralement utilisés pour la spectroscopie Raman, car ils présentent une fréquence de coupure très nette. Nous avons choisi les fréquences de coupure 488 nm et 514 nm car ce sont les longueurs d'onde les plus puissantes sur notre laser. Ainsi, lors d'une expérimentation ne mettant en oeuvre qu'un type de traceur (une seule couleur), l'utilisation d'un passe-haut suffira.

Afin de pouvoir évoluer vers une expérimentation à deux traceurs, nous avons également fait l'acquisition de 2 filtres passe-bande (BrightLine), centrés sur les longueurs d'onde d'émission de nos quantum dots.

6.5 Choix des traceurs.

Le tableau 6.3 liste les quantum dots que nous avons choisi pour nos premières expérimentations.

Type	Émission (nm)	Référence
T1 Amine Functionalized EviTags	520	ET-C11-AM1-0520
T1 Amine Functionalized EviTags	620	ET-C11-AM1-0620
T2 Amine Functionalized EviTags	520	E2-C11-AM2-0520

Tab. 6.3: Types, longueurs d'onde en émission et références des traceurs choisis.

La fonctionnalisation « amine » a été choisie car plus résistante dans les expérimentations de centrifugation. Tous sont basés sur le même « coeur » de CdSe/ZnS, dont les propriétés sont donnés dans le tableau A.1, en annexe. La fonctionnalisation est un enrobage de ce coeur, seul élément optiquement actif, qui permet entre autre de rendre ces traceurs hydrophiles. Le tableau A.1 donne les coefficients d'efficacité quantique de ces traceurs, ou « quantum yield ».

Dans un premier temps, un seul de ces traceurs sera employé pour avérer ou non le phénomène de ségrégation. Les deux traceurs de type T1, l'un émettant à 520 nm et l'autre à 620 nm, présentent le même diamètre hydrodynamique de 40 nm, mais des masses totalement différentes. Ainsi, il serait possible d'effectuer des mesures comparatives afin de voir l'influence de ce paramètre.

Quand aux traceurs de types T2, voir tableau A.3, leur enrobage est de nature différente par rapport aux T1. Leur masse est identique à leur homologue T1, mais leur diamètre hydrodynamique passe de 40 nm à 25 nm. Ainsi, nous avons ici un couple de traceurs permettant de faire des mesures comparatives révélatrices de l'influence du seul diamètre hydrodynamique.

6.6 Signal de fluorescence.

6.6.1 Bulle au point focal.

A ce stade, nous avons tous les paramètres en main pour estimer le signal de fluorescence recherché. Les calculs ont été menés sous MatLab, et les figures 6.23, 6.24 et 6.25 montrent les caractéristiques communes suivantes :

- le faisceau est considéré circulaire, de diamètre 16 μm au point de focalisation.
- la région représentée est la scène visualisée à l'aide de la lentille de Barlow 3x. Ces dimensions sont 385 μm \times 385 μm .
- le diamètre maximal de la bulle (ici choisi de 80 μm), y est représenté (figures de droite) à titre de comparaison.

- le diamètre du faisceau, défini par $\omega_0 = I_{MAX}/e^2$, est tracé sur les figures de droite en superposition des iso-intensités.
- les lignes perpendiculaires rappellent la zone considérée comme plan (deux fois la zone de Rayleigh).

La figure 6.23 représente la propagation d'un faisceau dans un milieu non-absorbant. La figure de gauche est l'évolution du profil gaussien de répartition du faisceau au cours de sa propagation. Sur chaque section de ce profil, le nombre de photons devra être conservé. A droite, la projection des iso-valeurs de ce profil.

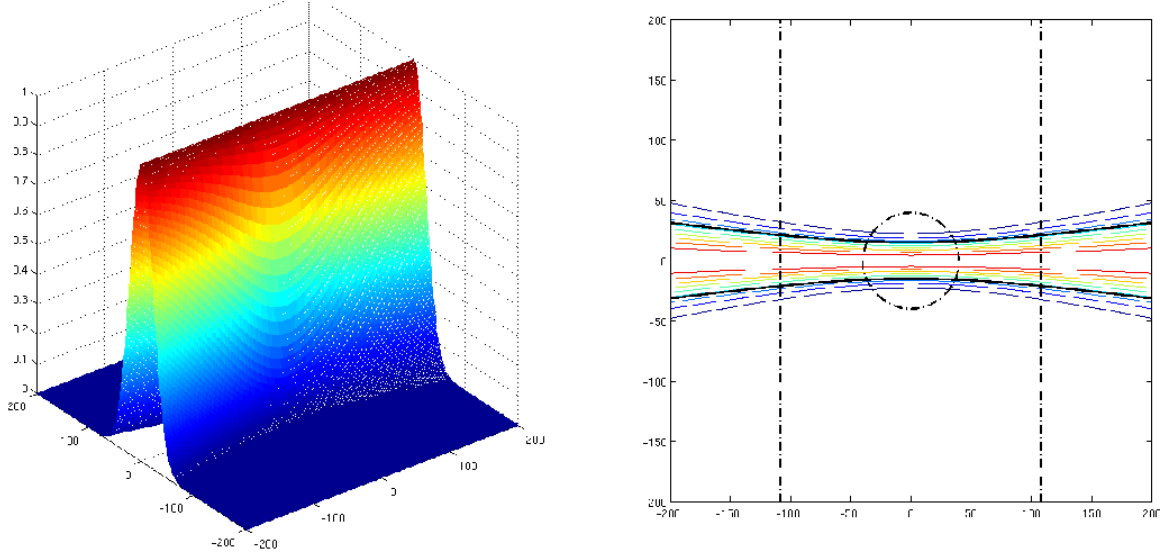


Fig. 6.23: Figure de gauche : répartition de l'intensité normalisée du faisceau.
Figure de droite : iso-intensité du faisceau projetée dans le plan de la bulle.

La figure 6.24 donne la répartition du flux de photons du signal de fluorescence. Pour cela, on part de la distribution donnée sur la figure 6.23 et on en déduit la variation de la densité d'énergie d'excitation au cours de la propagation. Puis on calcule le signal de fluorescence en injectant tous les paramètres liés à la fluorescence ainsi qu'au système d'imagerie. Cette figure met notamment en avant l'inhomogénéité de l'excitation, donc du signal de fluorescence, y compris dans la zone considérée comme « plan » dans notre cas. Un gradient de fluorescence apparaîtra donc, à cause de cette variation d'illumination, et sera à retrancher du signal collecté.

La figure 6.25 met en avant l'influence d'une concentration en traceurs trop importante : tout le signal d'excitation est absorbé en aval de la zone d'intérêt. Il faudra donc veiller à éviter cette situation.

6.6.2 Bulle en aval du point focal.

Le phénomène de ségrégation étant supposé à symétrie sphérique autour de la bulle, nous tentons ici d'en tirer avantage. Nous pouvons en effet ne nous intéresser qu'à un côté de la bulle : celui en amont (dans le sens de propagation du faisceau). Le côté aval sera reconstruit par symétrie. Une telle configuration revient à focaliser le faisceau (la nappe) en amont de la bulle, pour ne s'intéresser qu'à ce côté du champ de concentration, et cela offrirait les avantages suivants :

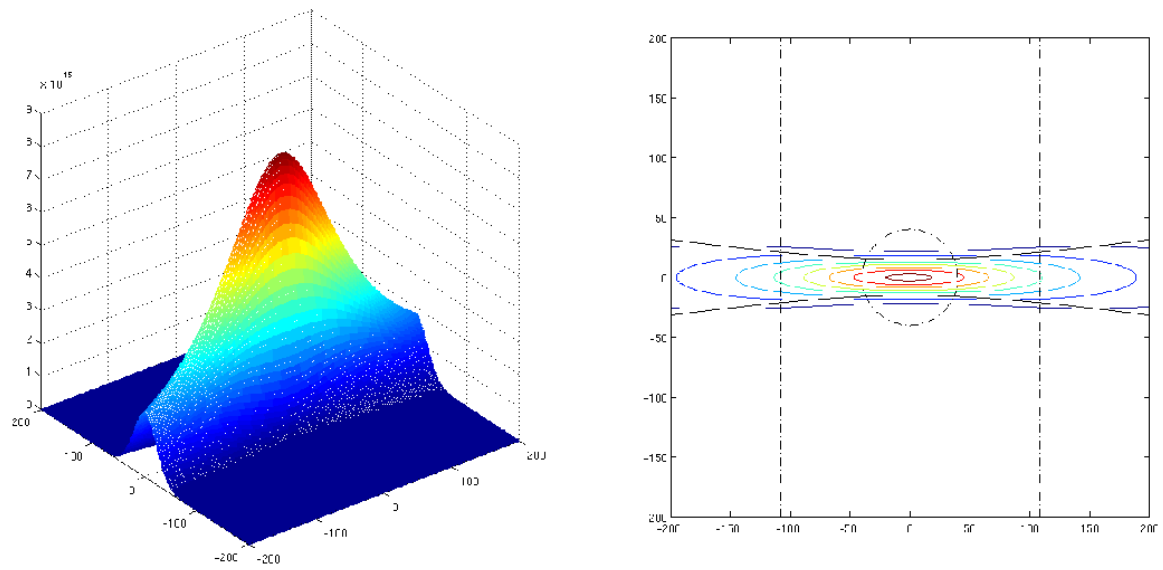


Fig. 6.24: Signal de fluorescence. Faible concentration en traceurs.

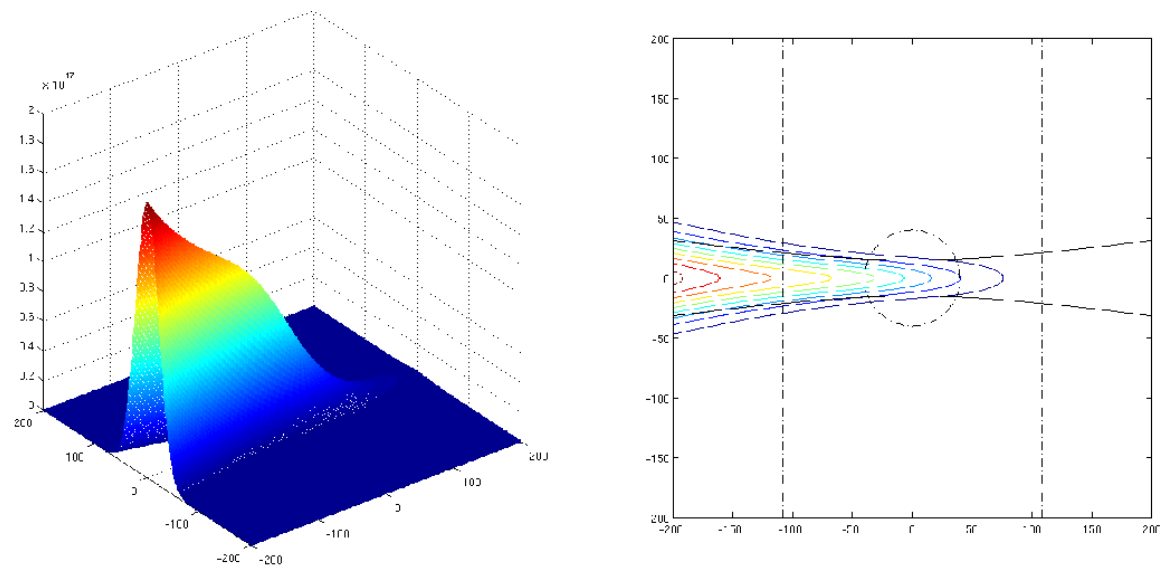


Fig. 6.25: Signal de fluorescence. Grande concentration en traceurs.

Caractère 2D de la nappe : La zone d'intérêt étant moins étendue, la zone de Rayleigh nécessaire à son étude sera donc plus petite, et ainsi nous aurons une nappe plus fine que dans le cas où le champ de concentration est à étudier tout autour de la bulle. En conséquence, le caractère 2D de la mesure sera accrue.

Diffusion de la nappe : La bulle se trouvant maintenant en aval de la zone de Rayleigh de la nappe, la diffusion de celle-ci s'en trouvera modifiée. La bulle étant alors « éclairée » de manière plus homogène, il nous semble plus facile de prendre en compte la diffusion de la nappe dans ce cas. Si tel n'était pas le cas, cela ne devrait pas rendre sa prise en compte plus complexe.

6.7 Synchronisation de l'ensemble.

Comme nous l'avons fait remarquer, nous avons choisi de figer la bulle et son environnement par le biais de la caméra, beaucoup plus flexible en terme de synchronisation qu'un laser pulsé. La caméra (la photocathode et le CCD) peut être pilotée de l'extérieur, et nous tirerons tous les avantages de cette possibilité par le biais d'une carte de contrôle pilotée par le logiciel LabView. Un programme a donc été spécifiquement développé à cet usage. Le schéma de principe du système de synchronisation est donné sur la figure 6.26.

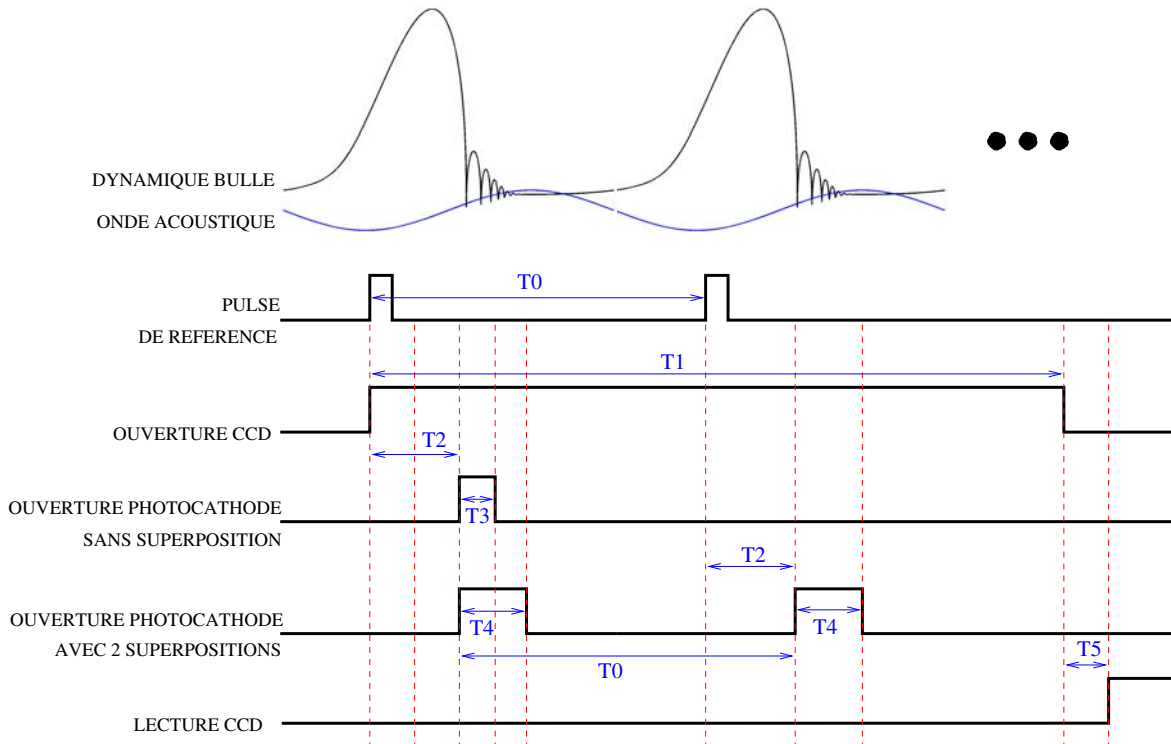


Fig. 6.26: Schéma de principe du fonctionnement du système de synchronisation de l'ensemble de l'expérimentation.

La synchronisation est basée sur une impulsion générée à phase constante de la période acoustique du signal envoyé aux céramiques piézoélectriques (a). Cette impulsion

de référence se trouve toujours au même endroit dans le cycle de la bulle, et est invariante par translation d'un nombre entier de périodes. Il y en a donc une par période acoustique, que nous notons T_0 . Le temps d'ouverture minimal T_1 (b) du CCD est très grand devant le phénomène, quelques dizaines de millisecondes, mais la photocathode, qui joue le rôle d'obturateur, possède elle des temps de réponse très courts T_3 (c). L'ouverture de la photocathode peut être décalée d'une image à l'autre, en augmentant T_2 , ce qui nous permet par stroboscopie de reconstituer le cycle complet d'une oscillation de bulle. Dans ce cas, où une image est constituée d'une seule exposition, c'est la caméra qui gère encore la fermeture de la photocathode, et le temps T_3 peut descendre jusqu'à 5 ns. On attend ensuite la fermeture du CCD pour le décharger, puis on peut prendre l'image suivante.

La reproductibilité quasi parfaite, d'un cycle à l'autre, des oscillations, nous permet de mettre en oeuvre une astuce supplémentaire : on peut, au cours d'une seule ouverture de CCD, effectuer plusieurs expositions, toutes espacées de T_0 (d). L'image ainsi obtenue est alors la superposition de toutes ces expositions, moyennant ainsi le signal, et augmentant très nettement le rapport signal / bruit. Par contre, dans ce mode de synchronisation, nous ne pourrions pas faire descendre le temps d'ouverture de la photocathode en dessous de 50 ns (du fait des limitations de notre carte de contrôle), ce qui est tout de même suffisant pour figer le phénomène. Le schéma 6.26(d) présente également ce mode de synchronisation, dans le cas de deux superpositions. Mais on peut faire varier ce nombre de superpositions de 1 à « l'infini », du moins tant que le CCD n'est pas saturé.

Lors de l'interprétation de telles superpositions, il faudra prêter attention à ce que nous avons évoqué dans 6.2.1, concernant l'écran phosphore en P43 et le temps de décroissance de sa phosphorescence. L'image sera alors une moyenne pondérée par cet effet, ce qui n'est pas gênant dans notre cas : on superpose des images identiques, du fait de leur prise à phase constante dans le cycle d'oscillation.

Une autre fonctionnalité a été ajoutée à cette synchronisation, qui pourrait servir à visualiser l'évolution de la bulle dès l'arrêt de l'excitation. On assisterait alors à la remontée de la bulle, la force de Bjerknes ayant disparu. L'idée est la suivante : dès que l'on arrête l'onde acoustique, on effectue des superpositions en rafale. Ceci n'a pas été testé concrètement, mais l'idée semble prometteuse. On pourrait en extraire l'amortissement des oscillations de la bulle, ainsi que l'évolution du champ de ségrégation qui l'entourait juste avant sa « mort ».

6.8 Vue d'ensemble de l'expérimentation.

Le schéma donné sur la figure 6.27 montre le placement des différents éléments de l'expérimentation. Le laser, les optiques, la cellule de lévitation, la caméra, l'objectif, ainsi que le système de synchronisation ont été montés sur table optique, afin de donner une expérimentation stable relativement aux vibrations. Le système de dégazage est quant à lui placé à côté de la table optique, tout comme le système de contrôle de la cellule (oscilloscope, amplificateur et générateur de fréquence).

Des miroirs permettent le renvoi du faisceau laser vers la chaîne optique de transformation du faisceau en nappe, montée sur un système de déplacement micrométrique deux axes. Les lentilles peuvent de plus être déplacées finement le long de l'axe de

propagation du faisceau. Le faisceau traverse ensuite la cellule de lévitation pour finir sa course dans un piège à lumière.

Le système d'imagerie (objectif et caméra) constitue l'élément le moins mobile de l'expérimentation. Pour des raisons de poids et de fragilité, son seul déplacement autorisé est l'éloignement (ou le rapprochement) de la cellule de lévitation, perpendiculairement au plan laser. Les filtres optiques sont placés entre la cellule et l'objectif, mais peuvent également prendre place entre l'objectif et la caméra.

Un jeu de deux miroirs supplémentaires permet de faire de l'ombroscopie laser, dont le trajet du faisceau est noté sur la figure 6.27. Nous y reviendrons dans la section 7.2.

Pour des raisons de sécurité, outre le port obligatoire de lunettes de protection, un commutateur a été placé sur la porte d'entrée de la salle d'expérimentation. Lorsque le laser est en marche, l'ouverture de la porte provoque l'arrêt de l'émission. Un système de « cage optique » est en cours de réalisation : c'est un coffrage filtrant à placer sur le trajet laser, uniquement utilisable lorsque il n'y a plus de réglages à effectuer, seulement des prises d'images.

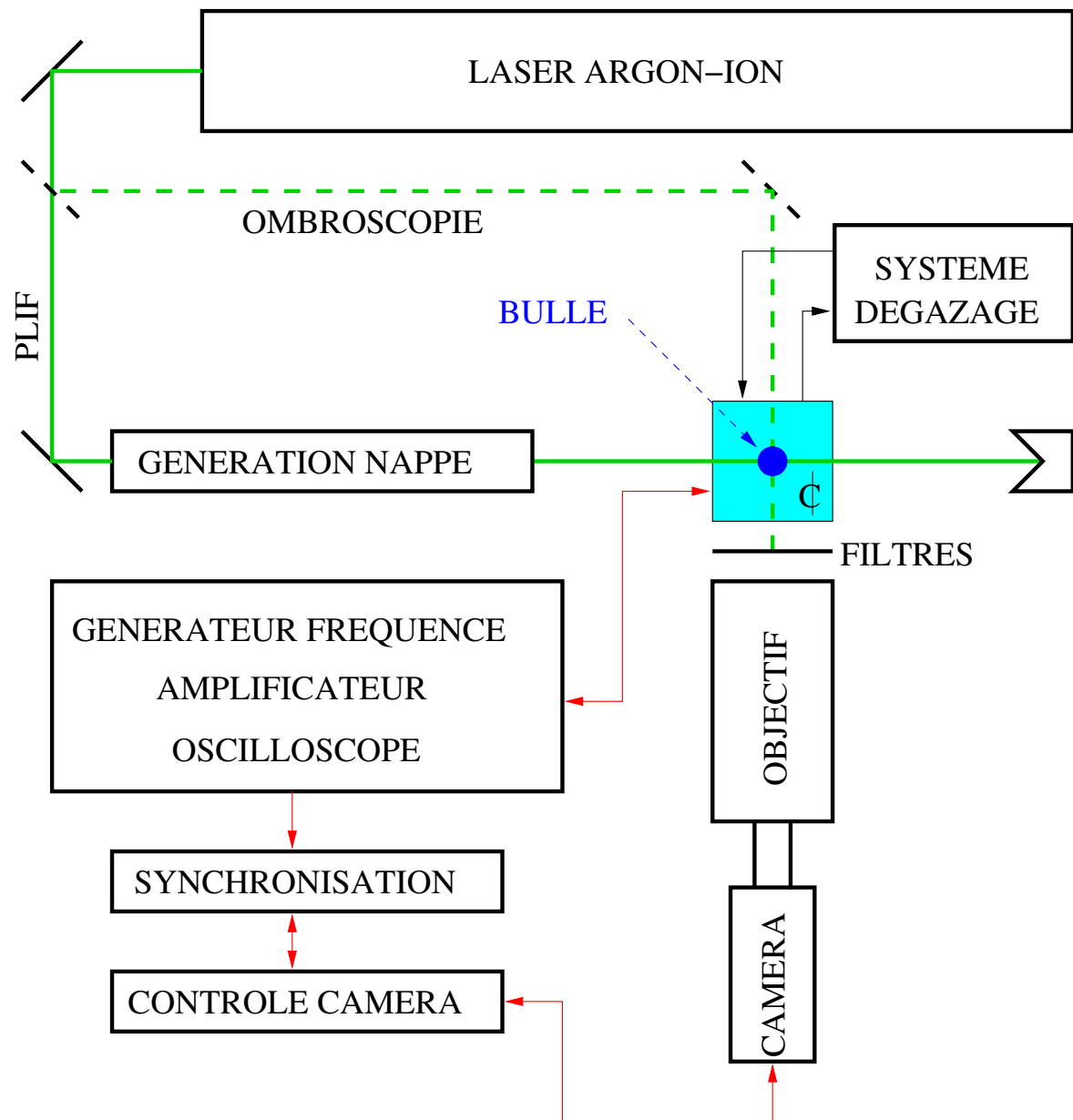


Fig. 6.27: Schéma d'ensemble de l'expérimentation. La cellule est abrégé par un C barré.

CHAPITRE 7

Réglages et expérimentations.

7.1 Réglages.

7.1.1 Trouver la bulle.

Avant de pouvoir effectuer des mesures, de nombreux réglages, minutieux, sont à effectuer.

Une première étape de réglage consiste à « trouver la bulle ». Un miroir, interne au télescope et amovible, permet de l'utiliser pour focaliser une source lumineuse. Ainsi, on voit se former dans l'eau un cône (ou plutôt une sorte de « diabololo ») de lumière, matérialisant l'ouverture numérique du télescope. En déplaçant la cellule, on place la bulle (située non loin du centre) au point de focalisation. Lorsque la bulle est en ce point, la diffusion de la lumière est suffisante pour être perçue à l'oeil nu.

Le télescope est, durant cette phase, utilisé à son plus faible grossissement, afin d'obtenir une zone de visualisation de l'ordre de 1 mm^2 . La lentille de Barlow, qui abaisse le champ visualisé par la caméra à une scène de $385 \mu\text{m}$, est à proscrire pour le moment. En effet, le placement de la bulle « à l'oeil » dans le cône de lumière, qui a une section équivalente à peu de chose près à la scène visualisée par la caméra (sans lentille de Barlow) n'est pas chose aisée. Il est cependant possible de faire le réglage directement avec la Barlow 3x, cela nécessitant patience et habitude.

Une fois la bulle placée dans le champ visuel, le réglage se fait par le biais de la caméra.

On remet donc le télescope dans sa configuration normale (pas de miroir, ni de source lumineuse à focaliser), puis on place, derrière la cellule, une lampe afin d'effectuer les réglages par ombroscopie. Le système de synchronisation est calé sur le plus gros diamètre de bulle.

Comme nous l'avons vu précédemment, la caméra ne prend des images que très rarement. Ainsi, dans cette configuration, le réglage serait fastidieux. Afin d'accélérer les images, on peut tout d'abord configurer la caméra en mode « binning 2×2 ». Cela revient à créer des superpixels, constitués de 4 pixels individuels. On double ainsi la fréquence d'acquisition, au détriment de la qualité, mais c'est une phase de réglage. On obtient ainsi 2 images par seconde. On déplace alors la bulle pour que celle-ci se trouve au centre de la scène visualisée. L'image obtenue a déjà été présentée (voir figure 6.16).

7.1.2 Aligner le laser.

Un point important est que tous les réglages devront être effectués avec le laser à puissance minimale, ce pour des raisons de sécurité.

On commence par « tuer » la bulle. Concernant le montage optique, on place pour le moment uniquement la lentille générant la hauteur de nappe. Ainsi, la dimension du faisceau dans le sens de la profondeur de champ du télescope ne posera pas de problèmes, puisqu'elle sera de 3 mm contre une profondeur de champ d'à peine 20 μm . En revanche, la hauteur sera, elle, inférieure à la scène visualisée. Nous pourrions donc, en déplaçant le faisceau, la placer dans le champ visuel. En jouant alors sur la focalisation du télescope pour trouver une intensité maximale, on obtiendra une image du type de celle présentée sur la figure 7.1 (première photo en haut).

Ensuite, nous rajoutons l'expandeur au montage optique. On réaligne alors pour obtenir une visualisation du faisceau, normalement d'épaisseur plus faible.

7.1.3 Réglage itératif.

La descente en échelle, aussi bien en terme de champ visualisé qu'en terme de dimensions de nappe, se fait selon le même procédé, de façon itérative. On ajoute la lentille de Barlow 3x pour obtenir une scène d'environ 385 μm de diamètre. On retrouve la bulle de la même manière qu'expliqué en amont, à la différence que l'intensité lumineuse de la scène est très nettement inférieure, et que l'orientation de la lampe servant à l'ombroscopie devient un paramètre critique à maîtriser. Puis, on retrouve le faisceau laser. On peut ensuite ajouter la dernière lentille, celle qui génère l'épaisseur de la nappe. C'est à ce stade que la profondeur de champ doit faire l'objet de toutes les attentions. Focaliser sur le centre du faisceau n'est pas chose aisée.

On a alors accès aux dimensions de la nappe, ou plutôt sa hauteur, comme le montre la figure 7.1. Un petit programme sous MatLab permet la découpe de l'image visualisée pour remonter à sa hauteur : c'est le lieu où l'intensité est égale à I_{MAX}/e^2 , avec I_{MAX} l'intensité maximale au centre du faisceau.

7.1.4 Aligner bulle et laser.

Jusqu'ici, la focalisation de l'objectif s'est faite en découplant les réglages du positionnement de bulle et du laser. Nous devons maintenant nous assurer que le plan laser passe bien par le centre de la bulle, comme schématisé sur la figure 6.20. On peut également choisir de focaliser légèrement en amont de la bulle afin de ne s'intéresser qu'au champ de concentration en amont de la bulle, pour les raisons évoquées dans la section 6.6.

Cette partie du réglage est la plus critique, car il faut s'assurer du positionnement du plan laser par rapport à la bulle. Néanmoins, les réglages effectués précédemment nous ont amenés dans des conditions proches du positionnement désiré.

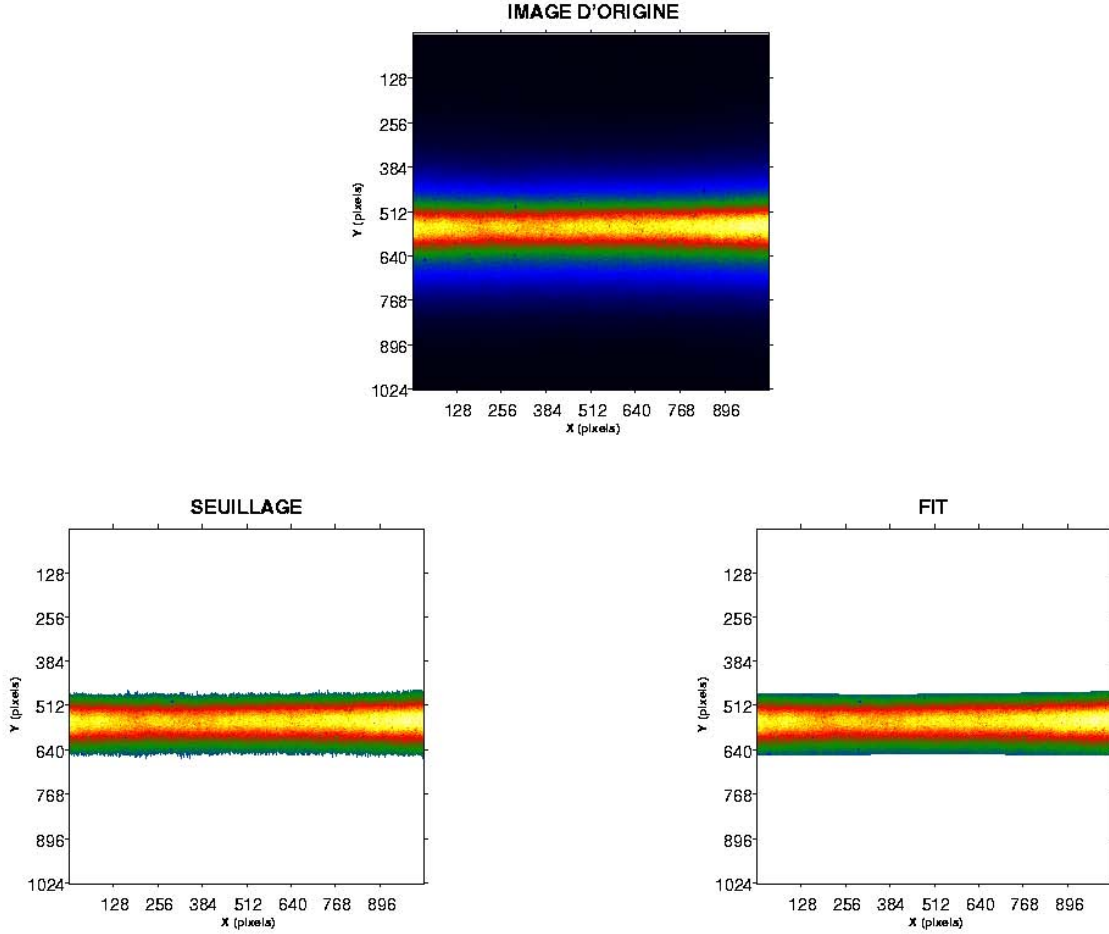


Fig. 7.1: Visualisation du faisceau laser, et traitement pour l'obtention des dimensions. L'image du dessus est le faisceau laser, au point focal, focalisé par une lentille de focale 100 mm. La lentille de Barlow 3x a été utilisée, nous visualisons donc un champ de $385 \mu\text{m}$ de côté. L'expandeur n'a pas été utilisé. Le diamètre du faisceau vaut ici environ $60 \mu\text{m}$. Nous accédons à ses dimensions en commençant par une opération de seuillage révélant le lieu des points où $I = I_{MAX}/e^2$. Puis un fit est réalisé.

7.2 Validation : le cycle de la bulle.

Afin de valider le système d'imagerie et celui de synchronisation, la première expérimentation menée a été la reconstitution d'un cycle de bulle. La figure 7.2 représente un tel cycle, obtenu par ombroscopie à l'aide d'une lumière blanche. Un programme sous MatLab a permis le centrage de l'image sur la bulle et la détermination de l'évolution de son rayon. Aucun grossissement fictif n'a ici été réalisé : nous obtenons une image de bulle avec une très bonne résolution. On y voit même les premiers rebonds.

De ce cycle de bulle, nous pouvons en extraire un autre élément important : la stabilité de la localisation de la bulle. Sur la figure 7.3, on peut voir les lieux du centre de la bulle au cours de la prise d'images permettant la reconstitution du cycle.

On voit que le centre de la bulle se déplace au cours du cycle reconstitué, et cela peut découler de deux effets, possiblement combinés :

- la reconstitution en elle même, c'est à dire que la bulle se déplacerait pendant le temps nécessaire à la prise des images. Cet effet nous semble mineur, car il induirait une bulle peu stable, qu'il serait difficile de conserver pendant plusieurs heures.
- au cours d'une seule oscillation, la localisation de la bulle par rapport au ventre de pression, change. Nous accèderions peut être par ce biais à la visualisation de la force de Bjerknes instantanée, ou tout du moins aux limites de définition de leur moyenne sur un cycle. Nous pensons que cet effet est prépondérant. Les variations dans le sens de la gravité nous donneraient l'oscillation autour du point d'équilibre, sujet abordé dans 6.1.1, tandis que celles dirigées latéralement pourraient être perçues comme des instabilités de la cellule de lévitation, mentionnées dans la littérature [HOLZFUSS *et al.*, 2002].

Les images successives de la bulle présentées figure 7.2 permettent d'en extraire une dynamique expérimentale $R(t)$. La séquence est composée de 72 images. Chaque image est traitée par un programme MATLAB décomposé de la façon suivante :

1. l'image est filtrée afin d'éliminer une partie du bruit de fond,
2. elle est seuillée avec une valeur de seuil initialement fixée de façon arbitraire,
3. on calcule ensuite le gradient de l'image et on obtient une liste de pixels correspondant à un gradient élevé. Ces points représentent normalement les frontières nettes entre zones sombres et claires, notamment la frontière de la bulle. Cependant des défauts d'éclairage peuvent faire apparaître des frontières fictives.
4. On ajuste ces points par un cercle de centre (x_c, y_c) et de rayon R ,
5. on effectue un test statistique sur le fit. Si des frontières fictives ont été créées par les étapes précédentes, elles sont détectées à ce niveau.
6. si le test statistique réussit, on arrête. S'il échoue, on reprend le processus à l'étape 2 avec un seuillage plus sévère.

Ce traitement échoue pour certaines images, essentiellement lorsque la bulle a un rayon très faible, notamment à la fin de l'effondrement, (voir figure 7.2) et les points correspondants sont rejetés. Pour les autres points, on obtient le rayon de la bulle, et également les coordonnées de son centre dans l'image ce qui permet un recadrage, notamment utilisé pour générer la figure 7.2.

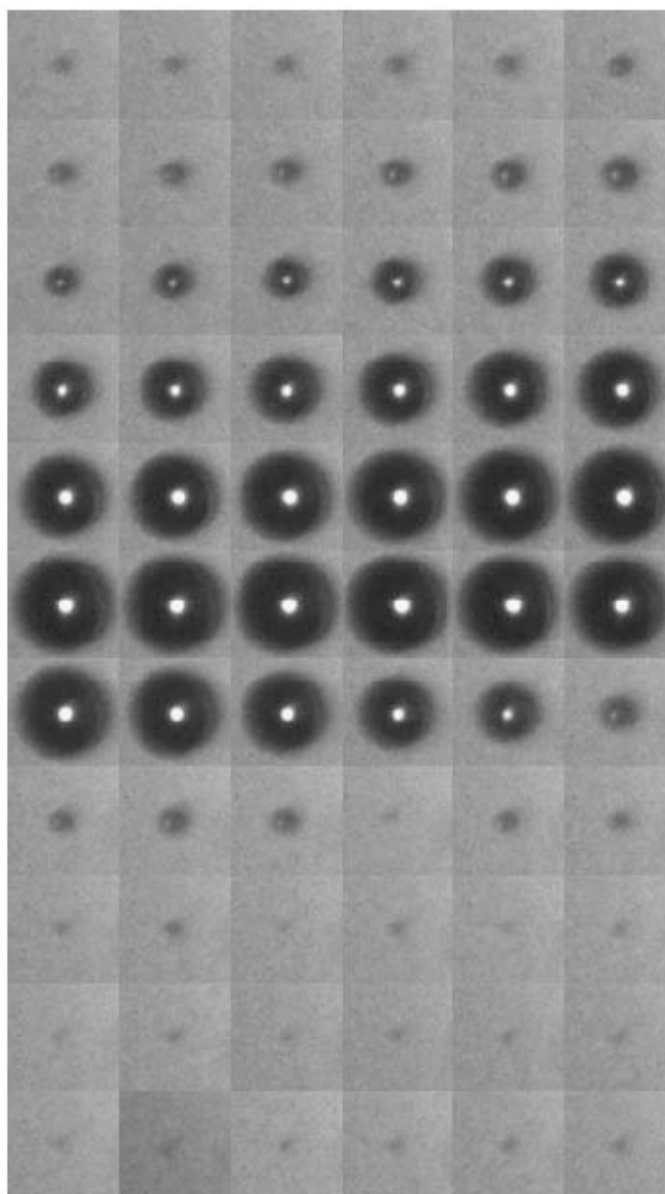


Fig. 7.2: Cycle de bulle reconstitué par ombroscopie à la lumière blanche. Les images ont toutes été recentrées sur la bulle, et seule celle-ci apparaît ici. Mais aucun grossissement fictif n'a été effectué. Quelques rebonds sont visibles.

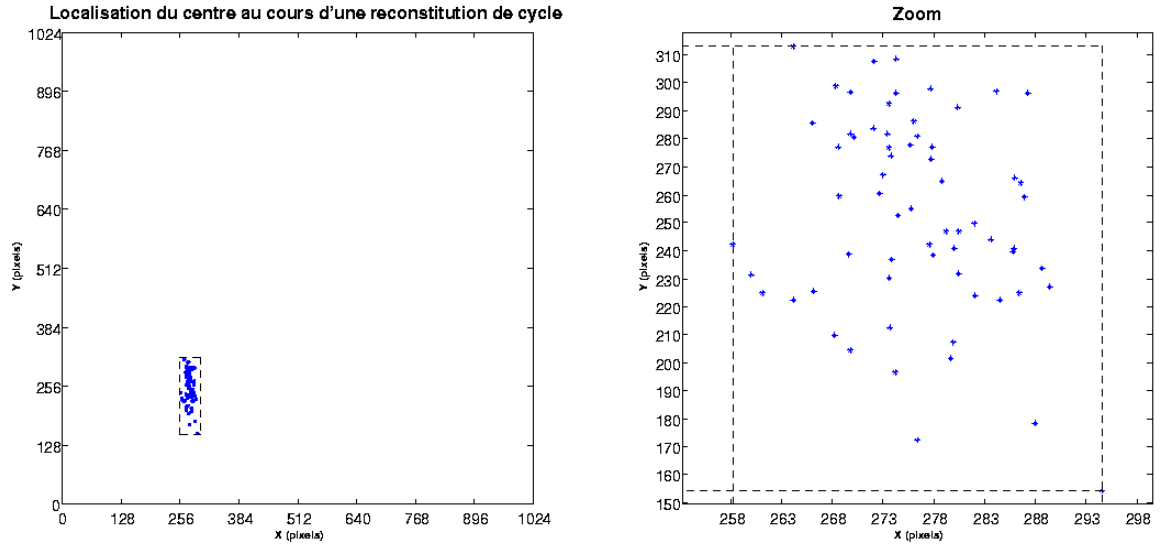


Fig. 7.3: Emplacements calculés, en pixels, du centre de la bulle correspondant à chacune des images du cycle reconstitué de la figure 7.2. A gauche, l'ensemble du CCD, à droite un zoom.

La figure 7.4 montre le rayon de la bulle obtenu au cours du temps. Les points où le fit a échoué ont été arbitrairement assignés à une valeur nulle du rayon, car nous avons pu vérifier que l'échec de la méthode correspondait toujours à des bulles peu ou pas visibles sur l'image. Le temps en abscisse est le temps adimensionnel t/T .

Plusieurs commentaires peuvent être faits sur cette dynamique. Tout d'abord, des anomalies apparaissent au voisinage de $t/T = 0, 2$: le rayon y est anormalement élevé, et on constate des oscillations qui ne reflètent pas la réalité. Après examen, il apparaît que ces défauts viennent du fait que les images correspondantes de la bulle présentent une ombre artificielle, d'ailleurs visible sur certaines images de la figure 7.2. Nous pensons que ceci est lié au fait que nous utilisons la superposition de plusieurs images, à phase acoustique constante, sur 50 cycles consécutifs. La bulle ayant un léger mouvement de translation (voir plus loin), ces images successives se superposent. Il en résulte un rayon ajusté plus grand que ce qu'il est réellement. Par ailleurs, notre système de synchronisation nous permet une résolution temporelle bien meilleure (jusqu'à 100 ps apparentes entre deux images). Cependant, l'acquisition et le traitement étant consommateurs de temps, nous avons tout d'abord limité cette résolution afin d'affiner le logiciel de traitement d'images. Les problèmes qui seront décrits dans la section 7.3.2 nous ont ensuite empêché d'enregistrer des séquences plus précises. Nous pensons malgré tout que notre expérimentation dans sa nouvelle version permettra un éclairage bien meilleur, susceptible de fournir une très bonne dynamique de bulle par le traitement décrit ci-dessus.

Enfin, en dépit de la qualité médiocre de la dynamique expérimentale présentée figure 7.4, il est tentant d'en réaliser un fit par une dynamique de bulle calculée, et de trouver les valeurs du rayon ambiant R_0 et de l'amplitude d'excitation P correspondantes. Nous utilisons pour cela un code de résolution de l'équation de Keller [KELLER & KOLODNER, 1956; PROSPERETTI & LEZZI, 1986], prenant en compte l'évaporation / condensation d'eau à l'interface, ainsi que les transferts thermiques par un mo-

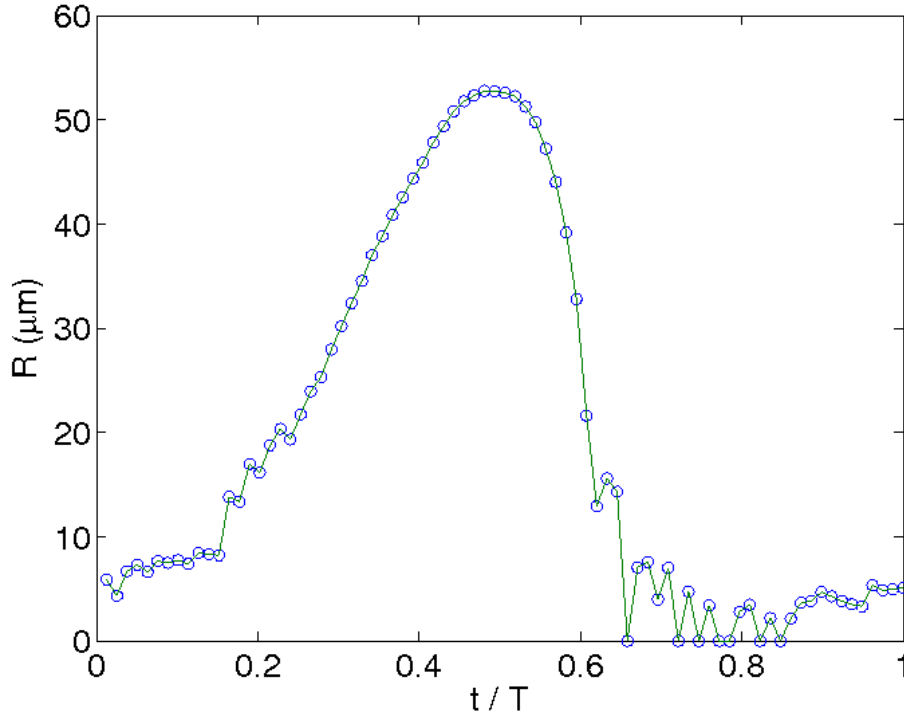


Fig. 7.4: Dynamique de bulle obtenue expérimentalement par traitement d'image. La fréquence est 25600 Hz.

dèle de couche de diffusion dynamique [TOEGEL *et al.*, 2000; LOUISNARD, 2004]. Nous avons considéré une bulle remplie d'argon, ce qui est le cas pour des bulles sonoluminescentes [LOHSE *et al.*, 1997; LOHSE & HILGENFELDT, 1997].

La stratégie du fit est la suivante : nous recherchons tout d'abord dans le plan (R_0, P) la ligne des points fournissant le même R_{\max} que la dynamique expérimentale. Ensuite nous recherchons sur cette ligne le point (R_0, P) présentant la dynamique la plus proche de l'expérimentale, au sens des moindres carrés. Le résultat est présenté figure 7.5, et correspond à un rayon ambiant $R_0 = 4,8 \mu\text{m}$ et $P = 1,38 \text{ bar}$, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature. Comme mentionné plus haut, on voit que les points autour de $t/T = 0,2$ sont anormalement élevés. La hauteur du premier rebond est un peu sous-estimée, et pour les suivants, la résolution temporelle des points expérimentaux est trop faible pour pouvoir conclure définitivement, mais on note malgré tout un accord raisonnable pour le temps d'extinction des rebonds.

Notons enfin que si nous pouvions mesurer le champ acoustique au centre de la bulle, le rayon ambiant serait la seule inconnue du problème. Cette mesure nécessite l'utilisation d'un hydrophone calibré, dont nous ne disposons pas, et l'installation d'une ouverture sur le dessus de la cellule pour l'introduire dans le liquide. Une cellule dédiée est en cours de réalisation.

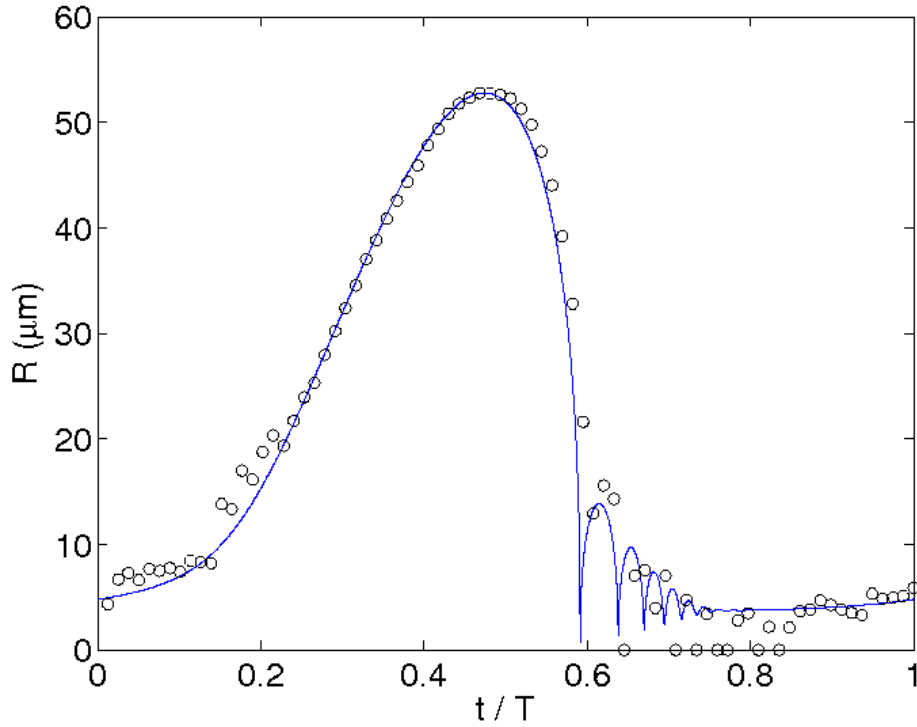


Fig. 7.5: Dynamique de bulle obtenue expérimentalement et fit par la résolution d'une équation de Keller.

7.3 Expérimentations envisagées.

7.3.1 Quantification de la ségrégation par mesure de fluorescence.

La toute première expérimentation envisagée est évidemment celle pour laquelle le montage a été dimensionné : la mesure quantitative du champ de concentration moyen autour de la bulle, afin de mettre en avant l'effet de ségrégation. Ainsi, il nous faut générer la nappe laser, et ensemencer l'eau en quantum dots. Le signal de fluorescence est recueilli par l'ensemble objectif / caméra.

Malgré tous nos efforts, nous nous sommes trouvés, dans l'incapacité d'obtenir l'information désirée. Nous avons tout d'abord attribué notre échec à deux causes :

Concentration en traceurs : c'est le premier élément sur lequel nous avons émis des doutes. Celle-ci pourrait s'avérer trop faible, rendant ainsi la détection du signal de fluorescence difficile. Il nous semble à ce jour que cette cause n'est pas prépondérante.

Diffusion de Mie : en impactant la bulle, le plan laser est en partie diffusé, ce qui brise la symétrie géométrique d'excitation attendue pour le cas d'une nappe. La zone d'excitation à prendre en compte est alors constituée de la nappe additionnée de la figure de diffraction. Qui plus est, cette diffusion est fortement dépendante du diamètre de la bulle, paramètre extrêmement changeant au cours d'une oscillation. Néanmoins, la diffusion de Mie par une bulle reste une donnée que l'on peut au moins évaluer, et présente une certaine symétrie, ce qui pourrait

nous aider à en évaluer l'impact. De plus, le phénomène de ségrégation présente une symétrie autour de la bulle que la diffusion de Mie ne devrait pas trop nous cacher. Cet aspect pourrait donc être pris en compte au niveau du traitement d'image.

7.3.2 Défaillance de la caméra.

Durant nos expérimentations, nous avons observé l'apparition d'un « filet » sous la bulle, comme montré sur la photo de la figure 7.6.

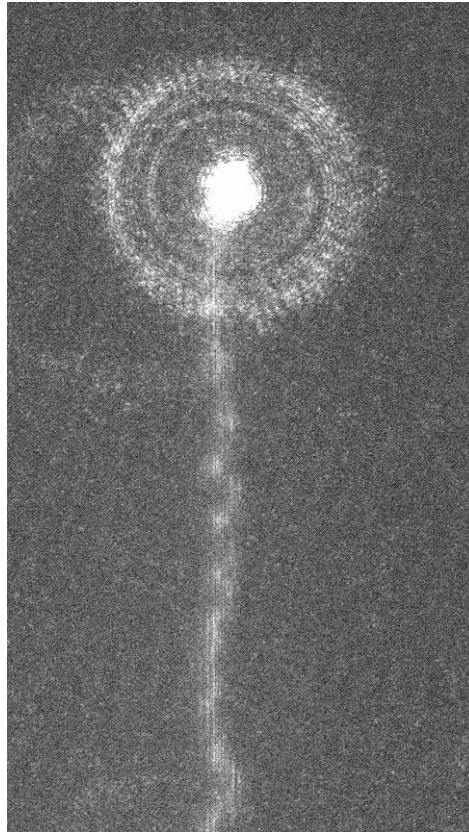


Fig. 7.6: Image de la bulle présentant ce qui pourrait ressembler à une dissymétrie de l'écoulement autour de la bulle. Ceci est en fait le résultat d'une défaillance de la caméra.

Un phénomène semblable a déjà été abordé dans la littérature, sous forme théorique [LONGUET-HIGGINS, 1999a,b], ou expérimentale [LEPOINT *et al.*, 1999], et mènerait à l'observation d'un tel « filet ». Celui-ci pourrait être généré par le mouvement pendulaire de la bulle lié à la force de Bjerknes, comme abordé dans la section 6.1.1 et 7.2, combiné aux oscillations radiales de la bulle. Mais ceci pourrait également résulter de la défaillance de l'hypothèse suivante communément admise : la sphéricité de la bulle en fin d'implosion.

Afin de s'assurer que le résultat obtenu (photo de la figure 7.6) ne découlait pas d'une erreur d'expérimentation, nous avons monté la caméra autrement, tournée de 90° : le phénomène prenant place dans le sens de la gravité, tourner la caméra nous

permet de discriminer un artefact éventuel. C'est ainsi que nous avons constaté que cette observation découlait d'un vice de fabrication de notre caméra, au niveau de l'électronique commandant l'ouverture de la photocathode. Lors de la phase de décharge du CCD, la photocathode ne se fermait pas totalement : le sens de lecture du CCD étant au départ dans le même sens que la gravité, tourner la caméra nous a permis de mettre en évidence que le phénomène observé résultait d'un vice de la caméra.

Nos échecs pourraient y être fortement liés. Même si cela a permis que nous nous penchions sur chaque élément afin de l'optimiser, nous avons perdu un temps précieux. Nous n'avons donc pour le moment aucun résultat à présenter utilisant l'expérimentation dans sa configuration originelle, mais, la caméra maintenant réparée, ceux-ci nous semblent à portée de main.

7.3.3 Ségrégation de nanoparticules de cuivre et d'or.

Avant d'avoir pris conscience de notre problème de caméra, la difficulté à obtenir des résultats nous a amené à modifier notre expérimentation pour aborder le problème sous un autre angle. Pour s'affranchir d'un éventuel problème lié à une faible concentration en traceurs (peu extensible du fait de leur prix), nous avons envisagé de mettre en évidence la ségrégation par absorption ou diffusion de particules, en utilisant la configuration en ombroscopie. A cette fin, des miroirs dévient le faisceau laser, sans le retravailler, pour l'amener face à la caméra. Il percute ainsi la bulle par l'arrière, face à la caméra. En utilisant un mélange constitué de nanoparticules de cuivre ou d'or, nous devrions pouvoir mettre en évidence, au moins de manière qualitative, un éventuel effet de ségrégation. Celui-ci serait matérialisé par un gradient d'intensité, tout comme pour la fluorescence, mais l'utilisation des filtres et les différents paramètres de la fluorescence (efficacité quantique, quenching,...) n'intervenant pas dans cette configuration, le signal perçu serait de plus grande amplitude.

Le problème de caméra nous a malheureusement empêché momentanément de conduire ces expérimentations. Elle seront effectuées prioritairement dès que le système expérimental sera à nouveau opérationnel.

CHAPITRE 8

Conclusions et perspectives.

La cristallisation assistée par ultrasons apparaît comme une nouvelle technologie prometteuse, mais encore difficilement extrapolable d'une expérimentation à une autre. Ceci découle entre autre du fait d'un manque de connaissances des mécanismes fondamentaux qui régissent le phénomène.

L'originalité des travaux présentés ici vient de l'échelle d'approche : descendre à l'observation d'une bulle unique, acteur essentiel présent par millions dans les expérimentations classiques menées sur le sujet.

Dans cette approche au niveau microscopique, une nouvelle hypothèse a été récemment émise et constitue la base de ces travaux : la possibilité d'un effet ségrégationnel des constituants du mélange liquide présent autour de la bulle, induit par les fortes accélérations présentes dans son cycle d'oscillations radiales. Ceci pourrait être à l'origine de la réduction drastique du temps de nucléation constaté lors de l'utilisation d'ultrasons.

Du point de vue théorique, un mécanisme qualitatif simple a été proposé liant cette ségrégation à la cristallisation. Celui-ci serait à même d'explicitier cette réduction de temps d'induction.

La majeure partie des travaux a été focalisée sur la mise en évidence expérimentale du phénomène. Une technique d'expérimentation, la fluorescence induite par plan laser, a ainsi été proposée et dimensionnée. La partie imagerie et synchronisation a été validée, concernant ses possibilités spatiales et temporelles, par l'obtention de dynamiques de bulle comparables à celles usuellement trouvées dans la littérature. De par sa conception, l'expérimentation est entièrement modulable et évolutive, et fait intervenir nombre d'éléments ayant chacun été optimisés en vue de leur utilisation à l'échelle du phénomène.

Parmi les éléments constitutifs de cette expérimentation, la cellule cubique de lévitation acoustique a été l'objet de nombreuses études et modifications, du fait que la littérature ne fournit que très peu de données sur ce type de géométrie. Nous avons ainsi dû tester plusieurs configurations, et évaluer l'impact de chacune de ses parties sur sa capacité à produire une onde acoustique stationnaire stable. Cette cellule est en constante évolution, et les derniers modèles présentent une bonne stabilité. Le tube de quartz, constituant les parois de la cellule, présente des angles vifs : les contraintes s'y concentrent et ont souvent entraîné une rupture du tube à ce niveau. Ce problème est

en passe d'être résolu, nous permettant ainsi de nous assurer de la solidité de l'ensemble de la cellule.

Au cours des premières expérimentations de validation, nous avons été confrontés à un vice de fabrication de notre caméra. Ne l'ayant pas détecté instantanément, ceci a été l'occasion d'aborder la mise en évidence du phénomène de ségrégation par une autre voie : l'ombroscopie. L'expérimentation a donc été modifiée pour permettre ce type de mesures. Nous avons également optimisé chacun des éléments de l'expérimentation afin de s'assurer de leur bon fonctionnement. Malheureusement, ce problème de caméra nous a fait perdre énormément de temps, et n'a été résolu que très récemment.

L'expérimentation ainsi mise en place nous semble à même de sonder le phénomène de ségrégation. Son dimensionnement et sa mise en place n'étant pas chose aisée, le temps a joué en notre défaveur pour les mesures à proprement parler. Néanmoins, celles-ci nous semblent maintenant à portée de main.

En parallèle de son utilisation première (la mise en évidence du phénomène de ségrégation au niveau d'une bulle unique), cette expérimentation nous semble aisément adaptable à diverses études, relatives à la cavitation.

Concernant notre motivation initiale, une expérimentation de cristallisation en bulle unique serait à envisager. L'étude de la cristallisation du K_2SO_4 par refroidissement, assistée par ultrasons, autour d'une bulle unique, nous semble envisageable. Un des problèmes concerne l'obtention d'une solution sursaturée homogène, les échanges thermiques au niveau des parois de la cellule ayant une influence sur cette homogénéité.

Par la suite, une extrapolation passant d'une bulle unique à un nuage de bulles serait à effectuer. Pour cela, une modification de la cellule de résonance nous semble envisageable, pour faire léviter deux bulles non loin l'une de l'autre. Ceci fournirait un cas académique d'étude de leurs interactions, ce qui peut être intéressant tant du point de vue de la cristallisation que de celui de l'hydrodynamique. Ce type d'interaction entre un nombre limité de bulles a déjà fait l'objet d'études par l'équipe de W. Lauterborn, mais dans le cas de bulles générées par laser, ne présentant ainsi pas le même type d'oscillations radiales, ni la même durée de vie.

Par ailleurs la conception même de l'expérimentation nous permet de croire que l'on puisse l'utiliser à d'autres fins que la sonocristallisation. Ainsi, des expérimentations de sonochimie en bulle unique seraient envisageables. Un aspect intéressant de la bulle de cavitation est sa capacité à produire des radicaux OH^\bullet . Leur localisation et diffusion autour de la bulle reste un point inconnu. Le luminol présente une fluorescence qui semble à même de doser ces radicaux, ce qui pourrait être intéressant à observer avec une bulle unique à la manière de [HATANAKA *et al.*, 2002], au vu des caractéristiques spatiales et temporelles auxquelles nous avons accès. Il paraît également séduisant de reproduire certaines réactions déjà reportées dans la littérature, comme celle de [LEPOINT *et al.*, 1999] portant sur l'oxydation des ions iodure.

Ensuite, dans le cadre de notre utilisation de nanoparticules fluorescentes, il serait intéressant de pouvoir les produire par nos propres moyens, sous ultrasons. L'idée générale est la suivante : si leur génération est possible sous ultrasons, nous serions à même de visualiser les zones correspondant à leur croissance. En effet, plus les nanoparticules croissent, plus leur fluorescence se décale vers l'infrarouge. Ainsi, il serait possible de visualiser l'évolution de leur longueur d'onde de fluorescence dans le nuage de cavit-

tion, et donc leur croissance. De plus, nous pourrions tenter de mener l'expérience en bulle unique, afin de voir leur zone de nucléation.

Enfin, certains travaux mettent en doute la sphéricité de la bulle à la fin de son implosion, ceci étant attribué au champ gravitationnel. Cette théorie, bien que ne faisant pas l'unanimité, n'a pu être ni infirmée ni confirmée. Si une telle dissymétrie se produisait, celle-ci entraînerait l'apparition d'une rupture de la symétrie sphérique, tant au niveau de l'écoulement du fluide que du champ de concentration des traceurs fluorescents, que nous pourrions tenter d'explorer à l'aide de l'expérimentation mise en place dans nos travaux.

Bibliographie

A

- I. AKHATOV, N. GUMEROV, C.D. OHL, U. PARLITZ & W. LAUTERBORN. The role of surface tension in stable single-bubble sonoluminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 78(2): 227–230, 1997a. [47](#), [48](#), [49](#), [50](#)
- I. AKHATOV, R. METTIN, C. D. OHL, U. PARLITZ & W. LAUTERBORN. Bjerknes force threshold for stable single bubble sonoluminescence. *Phys. Rev. E*, 55(3):3747–3750, 1997b. [99](#)
- J. ALDA. Laser and gaussian beam propagation and transformation. *Encyclopedia of Optical Engineering*, pages 999–1013, 2003. [83](#), [94](#), [96](#)

B

- F. BAILLON. *Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions titane-sulfate ; Influence des ultrasons sur la précipitation*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2002. [13](#)
- B.P. BARBER, R.A. HILLER, R. LOFSTEDT, S.J. PUTTERMAN & R. WENINGER. Defining the unknowns of sonoluminescence. *Physical Reports*, 281:65–143, 1997. [51](#), [54](#), [59](#)
- R.B. BIRD, W.E. STEWART & E.N. LIGHTFOOT. *Transport phenomena*. John Wiley and sons, 1960. [57](#)
- M.P. BRENNER, S. HILGENFELD & D. LOHSE. Single-bubble sonoluminescence. *Reviews of Modern Physics*, 74:425–484, 2002. [35](#), [39](#), [51](#)
- M.P. BRENNER, D. LOHSE & T.F. DUPONT. Bubble shape oscillations and the onset of sonoluminescence. 1995. [27](#)

C

- R. CHOW, R. BLINDT, R. CHIVERS & M. POVEY. A study on the primary and the secondary nucleation of ice by power ultrasound. *Ultrasonics*, 43:227–230, 2004. [20](#)
- L.A. CRUM. Sonoluminescence. *Physics Today*, 1994. [53](#)
- L.A. CRUM & G.T. REYNOLDS. Sonoluminescence produced by 'stable' cavitation. *J. Acoust. Soc. Am.*, 78:137–139, 1985. [50](#)

E

- A. ELLER & H. G. FLYNN. Rectified diffusion during nonlinear pulsations of cavitation bubbles. *J. Acoust. Soc. Am.*, 37:493–503, 1965. [41](#), [45](#)

F

- H. FRENZEL & H. SCHULTES. *Z. Phys. Chern.*, 27B:421, 1934. [49](#)
- M.M. FYRILLAS & A.J. SZERI. Dissolution or growth of soluble spherical oscillating bubbles. *J. Fluid Mech.*, 277:381–407, 1994. [45](#)

G

- D.F. GAITAN. *An experimental investigation of acoustic cavitation in gaseous liquids*. Thèse de doctorat, The university of Mississippi, 1990. [50](#)
- D.F. GAITAN, L.A. CRUM, C.C. CHURCH & R.A. ROY. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble. *J. Acoust. Soc. Am.*, 91(6):3166–3183, 1992. [50](#), [51](#), [100](#), [101](#)
- C. GATUMEL. *Précipitation du sulfate de baryum sous ultrasons : effets sur le micromélange et la nucléation*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1997. [13](#), [20](#)

H

- M. HASSOUN. *Criblage de paramètres influant sur la cristallisation par refroidissement d'un produit organique assistée par ultrasons en cristallisoirs discontinu et continu*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2003. [14](#), [19](#)
- S.I. HATANAKA, H. MITOME, K. YASUI & S. HAYASHI. Single-bubble sonochemiluminescence in aqueous luminol solutions. *J. Acoust. Soc. Am.*, 124(35):10250–10251, 2002. [140](#)

- S. HILGENFELDT, M.P. BRENNER, S. GROSSMANN & D. LOHSE. Analysis of rayleigh-plesset dynamics for sonoluminescing bubbles. *J. Fluid Mech.*, 1998. [32](#), [33](#)
- S. HILGENFELDT, D. LOHSE & M.P. BRENNER. Phase diagrams for sonoluminescing bubbles. *Phys. Fluids*, 8(11):2808–2826, 1996. [51](#), [55](#)
- R. HILLER, K. WENINGER, S.J. PUTTERMAN & B.P. BARBER. *Science*, 266:248, 1994. [101](#)
- R. G. HOLT & D. F. GAITAN. Observation of stability boundaries in a parameter space of single bubble sonoluminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3791–3794, 1996. [55](#)
- J. HOLZFUSS, M. RÜGGERBERG & R.G. HOLT. The acoustical stability of a sonoluminescing bubble. 2002. [132](#)
- D. Y. HSIEH & M. S. PLESSET. Theory of rectified diffusion of mass into gas bubbles. *J. Acoust. Soc. Am.*, 33:206–215, 1961. [45](#)

K

- V. KAMATH & A. PROSPERETTI. Numerical integration methods in gas-bubble dynamics. *J. Acoust. Soc. Am.*, 85(4):1538–1548, 1989. [55](#)
- D. KASHCHIEV. *Nucleation - Basic theory with applications*. Butterworth-Heinemann, 2000. [16](#), [18](#), [20](#), [65](#)
- J. B. KELLER & I. I. KOLODNER. Damping of underwater explosion bubble oscillations. *J. Appl. Phys.*, 27:1152–1161, 1956. [134](#)
- J. A. KETTERLING & R. E. APFEL. Extensive experimental mapping of sonoluminescence parameter space. *Phys. Rev. E*, 61(4):3832–3837, 2000. [51](#)
- J.A. KETTERLING & R.E. APFEL. Experimental validation of the dissociation hypothesis for single bubble sonoluminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 81(22):4991–4994, 1998. [51](#)

L

- M.A. LARSON & J. GARSIDE. Solute clustering in supersaturated solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 41(5):1285–1289, 1986. [65](#)
- W. LAUTERBORN, T. KURZ, R. METTIN & C. D. OHL. Experimental and theoretical bubble dynamics. *Adv. Chem. Physics*, 110:295–380, 1999. [37](#), [38](#), [55](#)
- T. LEPOINT, F. LEPOINT-MULLIE & A. HENGLEIN. Single bubble sonochemistry. In *Sonochemistry and Sonoluminescence*, vol. 524 de *NATO ASI Series C : Mathematical and Physical Sciences*, pages 285–290. 1999. [137](#), [140](#)

- H. LIN, B. D. STOREY & A. J. SZERI. Inertially driven inhomogeneities in violently collapsing bubbles : the validity of the rayleigh-plesset equation. *J. Fluid Mech.*, 452 (10):145–162, 2002. [35](#), [55](#)
- R. LOFSTEDT, K. WENINGER, S. PUTTERMAN & B. P. BARBER. Sonoluminescing bubbles and mass diffusion. *Phys. Rev. E*, 51(5):4400–4410, 1995. [51](#)
- D. LOHSE, M. P. BRENNER, T. F. DUPONT, S. HILGENFELDT & B. JOHNSTON. Sonoluminescing air bubbles rectify argon. *Phys. Rev. Lett.*, 78(7):1359–1362, 1997. [135](#)
- D. LOHSE & S. HILGENFELDT. Inert gas accumulation in sonoluminescing bubbles. *J. Chem. Physics*, 1997. [52](#), [135](#)
- M. LONGUET-HIGGINS. Particle drift near an oscillating cavity. In *Sonochemistry and Sonoluminescence*, vol. 524 de *NATO ASI Series C : Mathematical and Physical Sciences*, pages 105–116. 1999a. [137](#)
- M. LONGUET-HIGGINS. Viscous streaming near an oscillating and pulsating spherical cavity. In *Sonochemistry and Sonoluminescence*, vol. 524 de *NATO ASI Series C : Mathematical and Physical Sciences*, pages 117–126. 1999b. [137](#)
- O. LOUISNARD. *Contribution à l'étude de la propagation des ultrasons en milieu cavitant*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1998. [20](#)
- O. LOUISNARD. Calcul d'une dynamique radiale de bulle avec prise en compte de la compressibilité du liquide, et des transferts d'eau et de chaleur dans la bulle. Rapport interne ENSTIMAC / LGPSD, 2004. [55](#), [135](#)
- O. LOUISNARD & F. GOMEZ. Growth by rectified diffusion of strongly acoustically forced gas bubbles in nearly saturated liquids. *Phys. Rev. E*, 67:036610, 2003. [23](#), [31](#)
- O. LOUISNARD, F.J. GOMEZ & R. GROSSIER. Segregation of a liquid mixture by a radially oscillating bubble. *J. Fluid Mech.*, 2006. [22](#), [59](#), [60](#)
- N. LYCZKO. *Cristallisation du sulfate de potassium - Effet des ultrasons sur la nucléation*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2000. [14](#), [19](#), [21](#)
- N. LYCZKO, F. ESPITALIER, O. LOUISNARD & J. SCHWARTZENTRUBER. Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate. *Chem. Eng. Journ.*, 86:233–241, 2002. [19](#), [21](#)

M

- N. MARINESCO & J.J. TRILLIAT. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 196:858, 1933. [49](#)
- T. J. MATULA & L. A. CRUM. Evidence of gas exchange in single-bubble sonoluminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 80(4):865–868, 1998. [51](#)

- T.J. MATULA. Inertial cavitation and single-bubble sonoluminescence. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 357:225–249, 1999. [40](#), [52](#), [54](#), [98](#), [99](#), [101](#)
- T.J. MATULA. Single-bubble sonoluminescence in microgravity. *Ultrasonics*, 38:559–565, 2000. [100](#)
- M. MINNAERT. *Philos. Mag.*, 16:235–283, 1933. [36](#)
- W. C. MOSS, D. B. CLARKE, J. W. WHITE & D. A. YOUNG. Hydrodynamic simulations of bubble collapse and picosecond sonoluminescence. *Phys. Fluids*, 6(9): 2979–2985, 1994. [55](#)
- J.W. MULLIN & C.L. LECI. Evidence of molecular cluster formation in supersaturated solutions of citric acid. *Phil. Mag.*, 19(161):1075–1077, 1969. [65](#)
- C.B. MURRAY, D.J. NORRIS & M.G. BAWENDI. Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e=s, se, te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:8706–8721, 1993. [76](#)

O

- D.W. OXTOBY. Nucleation of first-order phase transitions. *Accounts of Chemical Research*, 31:91–97, 1997. [19](#)

P

- P. PAOUNOFF. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Paris*, 44:261, 1947. [49](#)
- R. PECHA & B. GOMPF. Microimplosions : cavitation collapse and shock wave emission on a nanosecond time scale. *Phys. Rev. Lett.*, 84(6):1328–1330, 2000. [54](#)
- M.S. PLESSET & A. PROSPERETTI. Bubble dynamics and cavitation. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 9:145–185, 1977. [29](#), [35](#)
- A. PROSPERETTI. Thermal effects and damping mechanisms in the forced radial oscillations of gas bubbles in liquids. *J. Acoust. Soc. Am.*, 61(1):17–27, 1977. [20](#)
- A. PROSPERETTI. The thermal behaviour of oscillating gas bubbles. *J. Fluid. Mech.*, 222:587–616, 1991. [55](#)
- A. PROSPERETTI. A new mechanism for sonoluminescence. *J. Acoust. Soc. Am.*, 101(4):2003–2007, 1997. [55](#)
- A. PROSPERETTI, L. A. CRUM & K. W. COMMANDER. Nonlinear bubble dynamics. *J. Acoust. Soc. Am.*, 83:502–514, 1988. [35](#), [55](#)
- A. PROSPERETTI & Y. HAO. Modelling of spherical gas bubble oscillations and sonoluminescence. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 357:203–223, 1999. [104](#)
- A. PROSPERETTI & A. LEZZI. Bubble dynamics in a compressible liquid. part 1. first-order theory. *J. Fluid Mech.*, 168:457–478, 1986. [55](#), [134](#)

R

- G. RUECROFT, D. HIPKISS, T. LY, N. MAXTED & P. CAINS. Sonocrystallization : the use of ultrasound for improved industrial crystallization. *Organic Process Research and Development*, 9(6):923–932, 2005. [19](#), [20](#)

S

- A.E. SIEGMAN. *LASERS*. University Science Books, 1986. [83](#)
- B. D. STOREY & A.J. SZERI. Water vapour, sonoluminescence and sonochemistry. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 456:1685–1709, 2000. [55](#)
- B. D. STOREY & A.J. SZERI. A reduced model of cavitation physics for use in sonochemistry. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 457:1685–1700, 2001. [36](#), [55](#), [60](#)
- B.D. STOREY & A.J. SZERI. Mixture segregation within sonoluminescence bubbles. *J. Fluid Mech.*, 396:203–221, 1999. [55](#), [59](#)
- K.S. SUSLICK. *Sonoluminescence and sonochemistry*. Academic Press, Inc., 3ème édition, 2001. [14](#)
- K.S. SUSLICK, W.B. Mac Namara III & Y. DIDENKO. Hot spot conditions during multi-bubble cavitation. In *Sonochemistry and Sonoluminescence*, vol. 524 de *NATO ASI Series C : Mathematical and Physical Sciences*, pages 191–204. 1999. [54](#)

T

- Y. TIAN, J.A. KETTERLING & R.E. APFEL. Direct observation of microbubble oscillations. *J. Acoust. Soc. Am.*, 100(6):3976–3978, 1996. [101](#)
- R. TOEGEL, B. GOMPF, R. PECHA & D. LOHSE. Does water vapor prevent upscaling sonoluminescence? *Phys. Rev. Lett.*, 85(15):3165–3168, 2000. [36](#), [55](#), [60](#), [135](#)
- K. TSIGLIFIS & N. A. PELEKASIS. Nonlinear oscillations and collapse of elongated bubbles subject to weak viscous effects. *Phys. Fluids*, 17(102101):1–18, 2005. [55](#)

V

- C. VIRONE, H.J.M. KRAMER, G.M. VAN ROSMALEN, A.H. STOOP & T.W. BAKKER. Primary nucléation induced by ultrasonic cavitation. *Journal of Crystal Growth*, 294:9–15, 2006. [22](#)

ANNEXE A

Données quantum dots.

Material System	Type	Color	Emission Peak [nm]	Emission Peak Tolerance	Typical FWHM [nm]	Suggested Excitation [nm]	1st Exciton Peak [nm-nominal]	Crystal Diameter ^a [nm-approx.]	Molar Extinction Coefficient at 1st Exciton ^a [10 ⁴]	Molecular Weight ^b [μg/nmol]	Approx. Quantum Yield ^c
CdSe	Core	Forget-me-not Blue	465	+/-10	N/A ^e	<400	445	1.9	0.32	3	N/A
CdSe	Core	Spearmint Green	500	+/-10	N/A	<400	480	2.1	0.45	8.4	N/A
CdSe	Core	Amaranth Green	520	+/-10	<30	<400	510	2.4	0.59	14	N/A
CdSe	Core	Aloe Green	545	+/-10	<30	<400	530	2.6	0.77	20	N/A
CdSe	Core	Hawkweed Orange	570	+/-10	<30	<400	560	3.2	1.3	38	N/A
CdSe	Core	Poppy Red Orange	595	+/-10	<30	<400	585	4.0	2.3	78	N/A
CdSe	Core	Begonia Red	620	+/-10	<30	<400	610	5.2	4.5	200	N/A
CdSe	Core	Aster Red ^f	640	+/-10	<30	<400	635	6.8	9.4	580	N/A
CdSe/ZnS	Core-Shell	Lake Placid Blue	490	+/-10	<40	<400	470	1.9	0.40	2.7	30%-50%
CdSe/ZnS	Core-Shell	Adirondack Green	520	+/-10	<35	<400	505	2.1	0.55	9	30%-50%
CdSe/ZnS	Core-Shell	Catskill Green	540	+/-10	<30	<400	525	2.4	0.72	14	30%-50%
CdSe/ZnS	Core-Shell	Hops Yellow	560	+/-10	<30	<400	545	2.6	0.98	20	30%-50%
CdSe/ZnS	Core-Shell	Birch Yellow	580	+/-10	<30	<400	570	3.2	1.6	38	30%-50%
CdSe/ZnS	Core-Shell	Fort Orange	600	+/-10	<30	<400	590	4.0	2.6	74	30%-50%
CdSe/ZnS	Core-Shell	Maple Red-Orange	620	+/-10	<30	<400	610	5.2	4.5	180	30%-50%
CdTe/CdS ^g	Core-Shell	Macintosh Red	620	+/-10	<40	<450	605	3.7	1.6	100	30%-50%
CdTe/CdS ^g	Core-Shell	Corland Red	640	+/-10	<35	<450	630	4.0	2	120	30%-50%
CdTe/CdS ^g	Core-Shell	Rome Red	660	+/-10	<35	<450	650	4.3	2.3	150	30%-50%
CdTe/CdS ^g	Core-Shell	Empire Red	680	+/-10	<35	<450	670	4.8	2.9	220	30%-50%

Tab. A.1: Tableau de données relatives au coeur optiquement actif des quantum dots. D'après <http://www.evidenttech.com>.

Type 1 EviTags Detailed Specifications											
Color Name	EviTag Type	Available Terminal Groups	Emission [nm]	Approx. Conc. of Core Quantum Dot (nmols/ml)	Approx. Hydrodynamic Diameter [nm]	Material System	FWHM [nm]	Recommended Excitation [nm]	Approx. 1st Exciton Peak [nm-nominal]	Approx. Molar Extinction Coefficient at 1st Exciton Peak[10 ⁴ l]	Approx. Molecular Weight of Core Quantum Dot [kD]
Lake Placid Blue	T1	Carboxyl	490 +/-10	15.0	40	CdSe/ZnS	<40	<400	470	0.40	2.7
		Amine									
Adirondack Green	T1	Carboxyl	520 +/-10	10.8	40	CdSe/ZnS	<35	<400	505	0.56	9
		Amine									
Catskill Green	T1	Carboxyl	540 +/-10	8.4	40	CdSe/ZnS	<32	<400	525	0.72	14
		Amine									
Hops Yellow	T1	Carboxyl	560 +/-10	6.1	40	CdSe/ZnS	<32	<400	545	0.98	20
		Amine									
Birch Yellow	T1	Carboxyl	580 +/-10	4.6	40	CdSe/ZnS	<32	<400	560	1.3	29
		Amine									
Fort Orange	T1	Carboxyl	600 +/-10	2.6	40	CdSe/ZnS	<32	<400	585	2.3	62
		Amine									
Maple Red-Orange	T1	Carboxyl	620 +/-10	2.9	40	CdSe/ZnS	<32	<400	600	3.4	110
		Amine									

Tab. A.2: Tableau de données relatives au quantum dots de type T1. D’après <http://www.evidenttech.com>.

Type 2 EviTags Detailed Specifications											
Color Name	EviTag Type	Available Terminal Groups	Emission [nm]	Approx. Conc. of Core Quantum Dot (nmols/ml)	Approx. Hydrodynamic Diameter [nm]	Material System	FWHM [nm]	Recommended Excitation [nm]	1st Exciton Peak [nm-nominal]	Approx. Molar Extinction Coefficient at 1st Exciton Peak[10^5]	Molecular Weight of Core Quantum Dot [kD]
Lake Placid Blue	T2	Carboxyl	490 +/- 10	15.0	25	CdSe/ZnS	<40	<400	470	0.40	2.7
		Amine									
		Non functional									
Adirondack Green	T2	Carboxyl	520 +/- 10	10.8	25	CdSe/ZnS	<35	<400	505	0.56	9
		Amine									
		Non functional									
Catskill Green	T2	Carboxyl	540 +/- 10	8.4	25	CdSe/ZnS	<32	<400	525	0.72	14
		Amine									
		Non functional									
Hops Yellow	T2	Carboxyl	560 +/- 10	6.1	25	CdSe/ZnS	<32	<400	545	0.98	20
		Amine									
		Non functional									
Birch Yellow	T2	Carboxyl	580 +/- 10	4.6	25	CdSe/ZnS	<32	<400	560	1.3	29
		Amine									
		Non functional									
Fort Orange	T2	Carboxyl	600 +/- 10	2.6	25	CdSe/ZnS	<32	<400	585	2.3	62
		Amine									
		Non functional									
Maple Red-Orange	T2	Carboxyl	620 +/- 10	2.9	25	CdSe/ZnS	<32	<400	600	3.4	110
		Amine									
		Non functional									

Tab. A.3: Tableau de données relatives au quantum dots de type T2. D'après <http://www.evidenttech.com>.

Résumé

La cristallisation assistée par ultrasons a été étudiée pour une large variété de produits depuis quelques décennies. Ces études mettent en évidence une influence claire des ultrasons sur la nucléation, attribuée de façon incertaine au phénomène de cavitation acoustique. La présente étude propose une hypothèse de ségrégation des espèces autour d'une bulle de cavitation, provoquée par le gradient de pression engendré par ses oscillations radiales. La résolution analytique de l'équation de transport incluant cet effet de diffusion forcée met en évidence une ségrégation possible des molécules, agrégats moléculaires ou nano-particules au voisinage de la bulle, dans des conditions d'insonification typiques. Une expérimentation utilisant soit la fluorescence induite par nappe laser, soit l'ombroscopie, a été mise au point et testée pour observer ce phénomène de ségrégation dans une cellule de lévitation de bulle unique, remplie d'un mélange d'eau et de nanocristaux, fluorescents ou non

Mots-clés : cavitation acoustique, bulle, cristallisation, ultrasons, ségrégation, diffusion différentielle, fluorescence.

Abstract

Ultrasound-assisted crystallization has been studied for a large variety of products over the last decades. These studies demonstrate a clear influence of ultrasounds on nucleation, which is loosely attributed to acoustic cavitation. The present study proposes an hypothesis of species segregation around a cavitation bubble, driven by the pressure gradient arising from its radial motion. The analytical solution of the transport equation accounting for this forced diffusion process predicts a possible segregation of molecules, clusters of molecules, or nanoparticles in the vicinity of the bubble, in typical insonification conditions. An experiment using either plan-laser induced fluorescence, or shadowscopy, has been designed and tuned in order to evidence this segregation phenomenon in a single-bubble levitation cell, filled with fluorescent nano-crystals, either fluorescent or not, dispersed in water.

Keywords : acoustic cavitation, bubble, crystallization, ultrasounds, segregation, pressure diffusion, fluorescence.